

Duhem

INTRODUCTION

A LA

MÉCANIQUE CHIMIQUE

PAR

P. DUHEM

CHARGÉ D'UN COURS COMPLÉMENTAIRE DE PHYSIQUE MATHÉMATIQUE
ET DE CRISTALLOGRAPHIE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LILLE.



GAND
LIBRAIRIE GÉNÉRALE DE AD. HOSTE, ÉDITEUR
Rue des Champs, 47

1893

INTRODUCTION A LA MÉCANIQUE CHIMIQUE.

Gand, imp. C. Annoot-Braeckman, Ad. Hoste succr.

INTRODUCTION

À LA

MÉCANIQUE CHIMIQUE

PAR

P. DUHEM

CHARGÉ D'UN COURS COMPLÉMENTAIRE DE PHYSIQUE MATHÉMATIQUE
ET DE CRISTALLOGRAPHIE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LILLE.



GAND
LIBRAIRIE GÉNÉRALE DE AD. HOSTE, ÉDITEUR
Rue des Champs, 47

1893


WELLCOME
HISTORICAL
MEDICAL
LIBRARY

PRÉFACE.

Depuis vingt ans, la mécanique chimique a été transformée. Deux classes de recherches, bien distinctes par leur nature, mais convergeant vers un même objet, ont produit cette transformation : d'une part, l'étude expérimentale des phénomènes de dissociation ; d'autre part, le développement théorique de la thermodynamique; ces deux classes de recherches ont fourni chacune l'un des deux éléments essentiels dont se compose toute partie de la physique : les faits, qui en sont le corps, et les idées, qui en sont l'âme.

La mécanique chimique nouvelle, sortie de ces efforts, est peu connue des chimistes; les cours, les traités, les manuels enseignent encore des théories aujourd'hui condamnées ; celui qui veut connaître la théorie actuellement admise est obligé de la chercher dans une foule de mémoires dispersés dans les revues françaises, allemandes, anglaises ; hérissés de formules algébriques ; encombrés de discussions de détail qui rendent difficile à suivre l'enchaînement des idées générales.

C'est cet enchaînement que nous nous sommes proposé de développer.

Pour marquer le lien des diverses vérités qui constituent une théorie, deux méthodes se présentent :

L'une, la plus parfaite en soi, consiste à dérouler ce lien dans l'ordre logique, en partant des principes et des hypothèses, en suivant les longues et minutieuses déductions, jusqu'à ce que l'on parvienne aux conclusions. Cette méthode, appliquée à la mécanique chimique, exige l'emploi continuel de l'analyse mathématique; si nous l'avions suivie, notre livre aurait rebuté la plupart de ceux auxquels nous l'adressons.

L'autre méthode consiste à exposer les vérités dans leur ordre d'invention ; on comprend mieux le contenu d'une loi physique lorsqu'on sait par quels efforts elle a été engendrée, quelles erreurs il a fallu écarter pour l'amener au jour. C'est la méthode que nous avons adoptée.

La mécanique chimique consiste presque entièrement dans l'opposition qui existe entre les réactions endothermiques et les réactions exothermiques ; c'est à trouver le sens exact de cette opposition que, de Newton jusqu'à nos jours, les plus éminents esprits ont consacré leurs efforts.

Trois phases peuvent être distinguées dans l'histoire de ces efforts :

Jusqu'au milieu de ce siècle, on regarde toute réaction exothermique comme une combinaison, toute réaction endothermique comme une décomposition.

Au milieu de ce siècle, J. Thomsen crée le système thermochimique : dans ce système, une réaction exothermique est une réaction susceptible de se produire directement et spontanément ; une réaction endothermique est une réaction indirecte ; elle ne peut se produire sans le secours d'une énergie étrangère.

Aujourd'hui, nous savons qu'un composé endothermique est un composé qui se forme d'autant plus aisément que la

température est plus élevée ; qu'un composé exothermique, au contraire, se dissocie d'autant plus complétement que la température s'élève d'avantage.

En retraçant l'histoire de ces trois phases de la mécanique chimique, nous avons cherché à montrer exactement la filiation des diverses idées, à marquer avec justice la part des divers inventeurs dans la génération de la théorie actuelle. Nous ne saurions nous flatter d'y avoir entièrement réussi ; qui donc, en écrivant l'histoire, peut être certain d'avoir évité toute erreur ? Mais nous avons conscience d'avoir tout fait pour éviter les omissions ou les inexactitudes que notre livre peut renfermer ; et si le lecteur en découvre quelqu'une, nul, plus que nous, ne sera heureux de la voir rectifiée.

Lille, 8 septembre 1892.

P. Duhem.

CHAPITRE I.

Affinité et cohésion.

1.

Newton avait prouvé que tous les phénomènes astronomiques : le mouvement des planètes et de leurs satellites, la pesanteur, la forme des planètes, les marées, s'expliquaient au moyen d'une loi unique : deux masses matérielles, situées à une distance très grande par rapport à leurs dimensions, exercent l'une sur l'autre une action attractive soumise à la règle de l'égalité entre l'action et la réaction, proportionnelle au produit des deux masses entre lesquelles elle s'exerce et en raison inverse du carré de la distance qui les sépare.

L'auteur de cette loi si simple et si féconde ne pouvait manquer de se demander si cette même loi, convenablement modifiée et généralisée, ne serait pas susceptible d'expliquer les divers phénomènes de la physique et de la chimie. Pour poursuivre et contrôler les conséquences de cette idée, il ne possédait pas, comme en astronomie, un trésor d'observations précises et coordonnées. Il ne put donc énoncer que des conjectures, dont l'exposé forme la XXXI° question de son *Optique*(1). Ces quel-

---

(1) *Optique de Newton*, traduction nouvelle, faite par M*** sur la dernière édition originale, ornée de vingt-une planches et approuvée par l'Académie royale des Sciences ; dédiée au Roi par M. Beauzée, éditeur de cet ouvrage,.... Paris, 1787, tome II, pp. 238 et seqq.

ques pages ont dirigé pendant un siècle et demi la marche des théories physiques.

En premier lieu, il est des phénomènes physiques dont l'analogie avec ceux que produit l'attraction universelle est particulièrement claire; ce sont les phénomènes de l'électricité et du magnétisme. « Les attractions de gravité, d'électricité, de magnétisme, s'étendent à des distances fort sensibles; aussi n'ont elles pas échappé, même aux observateurs vulgaires; mais il peut y en avoir d'autres qui s'étendent à de si petites distances, qu'elles ayent échappé jusqu'ici aux yeux les plus pénétrants. »

Les phénomènes qui ont amené la découverte de la loi de l'attraction universelle ou qui se déduisent de cette loi résultent tous d'attractions entre des masses situées à des distances notables. Aussi ces phénomènes ne seraient pas altérés d'une manière perceptible si l'on ajoutait à la force qui représente l'attraction Newtonienne entre deux particules matérielles une autre force, très grande lorsque ces deux particules sont très rapprochées, mais au contraire très petite et comme nulle aussitôt que la distance de deux particules excède une longueur limite, inférieure de beaucoup à toutes les longueurs que nous pouvons mesurer.

Précisons tout cela par l'emploi du langage mathématique.

Désignons par F la grandeur de la force attractive qui s'exerce entre deux particules de masses m, m', séparées par la distance r; une valeur négative pour la quantité F marquera que la force, d'attractive qu'elle était, est devenue répulsive. Cette force F sera représentée par la formule

$$F = mm' \left[\frac{K}{r^2} + f(r) \right]. \tag{1}$$

La quantité K est une constante positive, la même pour tous les corps; le terme $K \frac{mm'}{r^2}$ représente l'*attraction Newtonienne.*

Le second terme $mm' f(r)$ représente ce qu'on a appelé l'*attraction moléculaire.* Pour les très petites valeurs de r, la fonction $f(r)$ a des valeurs extrêmement grandes, beaucoup plus grandes

que $\frac{K}{r^2}$, en sorte qu'à de pareilles distances la formule précédente se réduit sensiblement à

$$F = mm'f(r);$$

l'attraction moléculaire se fait seule sentir. Mais, au contraire, aussitôt que r surpasse une certaine longueur λ, un certain *rayon d'activité moléculaire*, si petit que toutes les longueurs que nous mesurons sont extrêmement grandes par rapport à lui, la fonction $f(r)$ devient assez voisine de O pour qu'on puisse la négliger; la formule (1) se réduit à

$$F = K\frac{mm'}{r^2}$$

et l'attraction Newtonienne se fait seule sentir.

La quantité $\frac{K}{r^2}$, par laquelle on multiplie le produit de deux masses élémentaires, séparées par la distance r, pour obtenir la grandeur de leur attraction Newtonienne, est une quantité toujours positive, qui ne dépend pas de la nature ou de l'état des substances qui forment les deux masses m et m'. Il n'en est pas de même de la fonction $f(r)$ par laquelle il faut multiplier le produit des mêmes masses pour obtenir la grandeur de leur attraction moléculaire. Cette fonction change de forme si l'on change la nature de la substance qui forme l'une ou l'autre de ces deux masses; si, par exemple, on remplace une petite masse de cuivre par une masse égale de plomb. Elle change encore si, sans changer la nature d'aucune de ces deux masses, on change l'état de l'une d'elles; si, par exemple, une masse d'eau passe de l'état solide à l'état liquide.

De plus, cette fonction n'est pas nécessairement positive; elle peut, dans certains cas, devenir négative; l'attraction moléculaire peut se changer en répulsion. Les diverses particules des corps solides ou liquides s'attirent entre elles; mais les particules des gaz se repoussent mutuellement; les particules matérielles repoussent les petits corps qui constituent la lumière : « Puisque, dans les dissolutions métalliques, les menstrues

n'attirent qu'en petit nombre les parties du métal, leur force attractive ne peut s'étendre qu'à petite distance. Et comme en Algèbre les quantités négatives commencent où les affirmatives finissent ; de même en Mécanique, la force répulsive doit commencer d'agir où la force attractive vient à cesser. Qu'il y ait dans la Nature de pareilles forces, c'est ce qu'on peut inférer des réflexions et des inflexions de la lumière. Car, dans ces deux cas, elle est repoussée par le corps avant qu'il y ait aucun contact immédiat. On peut tirer la même induction, ce me semble, de l'émission de la lumière ; les rayons lancés au dehors par les vibrations des corps lumineux, étant à peine sortis de sa sphère d'attraction, qu'ils sont poussés en avant avec une vitesse excessive : car dans la réflexion la force suffisante pour repousser un rayon peut l'être pour le pousser en avant. On peut encore tirer la même induction de la production de l'air et des vapeurs, puisque les particules détachées d'un corps par la chaleur et la fermentation, n'ont pas plus tôt franchi sa sphère d'attraction, qu'elles s'écartent avec rapidité de ce corps, et les unes des autres, quelquefois jusqu'à occuper des espaces un million de fois plus grand que celui qu'elles occupaient lors de leur aggrégation. »

Ces actions moléculaires interviennent, selon Newton, dans la plupart des phénomènes physiques; c'est par elles que ces phénomènes doivent être expliqués.

Les actions que les particules matérielles exercent sur les petits corps qui constituent la lumière sont l'origine des divers phénomènes de l'optique.

Les diverses parties d'un même corps exercent les unes sur les autres des attractions moléculaires; ces attractions expliquent la *cohésion* des solides ; elles expliquent aussi les figures que prennent les fluides abandonnés à eux mêmes. « Au reste, ce qui fait que les gouttes des liquides prennent une figure ronde, c'est l'attraction réciproque de leurs parties. Ainsi est déterminée la figure de notre globe par l'attraction mutuelle de ses parties, effet de la gravité. »

Les corps différents s'attirent les uns les autres. Ces actions,

combinées avec les attractions des diverses parties d'un même corps les unes sur les autres, expliquent l'ascension des liquides dans les tubes de verre dont le diamètre est très petit.

Ce sont aussi ces actions mutuelles qui expliquent les combinaisons chimiques. « La déliquescence du sel de tartre(1) n'est-elle pas produite par une attraction entre les particules salines et les vapeurs aqueuses de l'atmosphère ? Pourquoi le sel commun, le salpêtre, et le vitriol ne deviennent-ils pas de même déliquescents ; si ce n'est faute d'une pareille attraction ? Et pourquoi le sel de tartre n'attire-t-il qu'une certaine quantité d'eau ; si ce n'est parce qu'aussitôt qu'il en est saturé, il n'a plus de force attractive ? Quel autre principe que cette force empêcherait l'eau (qui seule s'évapore à un degré de chaleur assez faible) de ne se détacher du sel de tartre qu'au moyen d'une chaleur violente ? »

Newton, poursuivant une analyse semblable sur des réactions chimiques d'espèce variée, cherche à montrer comment toutes ces réactions s'expliquent par les actions que les diverses particules des corps exercent les unes sur les autres, actions qui ne sont sensibles qu'à des distances insensibles et dont la grandeur varie avec la nature des substances entre lesquelles elles s'exercent.

Il n'est pas jusqu'aux phénomènes électriques, dans lesquels les actions moléculaires, ne puissent, d'après Newton, jouer un rôle important : « peut-être(2) l'attraction électrique s'étend-elle à d'aussi petites distances, même sans être excitée par le frottement. »

II.

Les idées que Newton avait jetées dans la XXXIe question de son *Optique* étaient grosses de conséquences ; elles dominent la science pendant tout le XVIIIe siècle et pendant la première

(1) Newton, loc. cit., p. 239.
(2) Newton, loc. cit., p. 239.

partie du XIX[e]; ce serait un beau Chapître de l'Histoire des Sciences que celui où l'on retracerait les progrès de la théorie de l'attraction moléculaire, ses conquêtes dans le domaine de la physique, son influence sur les idées métaphysiques.

L'attraction moléculaire doit expliquer les ascensions des liquides dans les tubes capillaires; Newton l'affirme et, à sa demande, Hawksbee effectue des expériences ingénieuses, propres à vérifier ses vues; Jurin, Clairaut, Ségner, tentent tour à tour d'appliquer le raisonnement mathématique à l'hypothèse de Newton; Laplace y parvient enfin par des méthodes si ingénieuses qu'on ne cessera jamais de les admirer et, par là, il crée de toutes pièces l'une des plus belles théories de la physique mathématique; seul, le génie de Gauss peut apporter de nouveaux perfectionnements à l'analyse de Laplace.

L'attraction moléculaire devait, d'après Newton, rendre compte des propriétés qu'offre la cohésion des corps solides; en effet, c'est de l'étude de cette attraction que Navier, Cauchy, Poisson, déduisent les lois de l'équilibre et du mouvement des corps élastiques.

Les actions que les molécules des corps exercent à petite distance sur les corpuscules qui forment la lumière doivent, d'après Newton, expliquer les phénomènes de réflexion et de réfraction; les grands géomètres du XVIII[e] siècle développent cette hypothèse; plus tard, lorsque le système de *l'émission* aura cédé devant le système des *ondulations*, les physiciens garderont ce que cette hypothèse renferme d'essentiel, et c'est par l'étude des actions qui s'exercent à petite distance entre deux particules d'éther, ou bien entre une particule d'éther et une particule de matière, que Fresnel, Cauchy et M. F. E. Neumann cherchent à expliquer les lois de la nouvelle optique.

Cavendish, Coulomb, Hansteen ont prouvé que les actions électriques et magnétiques, qui s'exercent à des distances sensibles, suivent une loi semblable à la loi de l'attraction universelle; de ce point de départ, Poisson fait jaillir la théorie de l'électrostatique et du magnétisme; ce sont encore les idées de Newton qui guident Ampère dans la découverte des lois suivant

lesquelles les courants agissent les uns sur les autres; enfin, il était réservé à M. H. von Helmholtz de montrer comment, à côté de ces forces qui s'exercent à grande distances, les actions électriques sensibles seulement à des distances insensibles, ces actions dont Newton avait entrevu l'existence, doivent intervenir dans l'explication des phénomènes de contact.

Serait-il téméraire d'ajouter que la métaphysique de Leibnitz a beaucoup emprunté à la physique de Newton, et que, peut-être, la *Monadologie* est issue de la XXXI[e] question de l'*Optique* ?

Ce chapitre de l'histoire des sciences, dont, à grands traits, nous venons d'indiquer le sommaire, nous ne voulons point l'écrire ici; nous voulons seulement en détacher, en l'abrégeant encore, un des paragraphes les moins chargés : celui qui concerne l'évolution des doctrines chimiques.

L'influence des idées de Newton fut grande sur les chimistes du XVIII[e] siècle; tous adoptèrent l'explication que l'auteur des *Principes* et de l'*Optique* avait donnée des réactions chimiques, mais sans chercher à l'approfondir ni à la préciser. On en jugera par le passage suivant que Boerhaave, le célèbre médecin de Leyde, écrit en 1733 dans ses *Elementa Chymiœ;* il ne se distingue en aucun point essentiel des considérations que Newton avait indiquées :

« Igitur (1) causa certa hic requiritur, quæ efficit, ut particulæ dissolventis a se mutuo recedentes potius petant illas materiæ dissolvendæ particulas, quam ut in antiqua statione maneant. »

« An non similis ratio exigitur, quum particulæ solvendi, jam divulsæ per virtutem solventis, sicque jam separatæ, potius maneant nunc unitæ illis menstrui partibus, per quas solutio facta fuit, quam ut iterum, post solutionem peractam, particulæ solventes et solutæ denuo se affinitate suæ naturæ colligant in corpora homogenea ? Oro vos, auditores, cum curà perpendite

---

(1) Citation empruntée au *Dictionnaire de Chimie* de Würtz, Art *Affinité*.

id quod dico, dignissima est cogitatione et memoria observatio.... »

« Quotidianum habetur observatum quod particulæ menstrui, postquam actione sua jam dissolverunt suum solvendum, tunc statim ita nectant suas particulas solventes ad particulas soluti, ut mox oriatur ex concretis his novum coalescens compositum, multum sæpe distans a natura simplicis, resoluti, corporis. »

« Dum aqua regia solvit subtipulum auri in liquorem flavum, partes auri dissolutæ manent unitæ partibus aquæ regiæ dissolventis, ut auri particulæ, aqua regia decies et octies graviores, maneant suspensæ in aqua regia, neque in fundum delapsæ se colligant sub leviore aqua. Nonne evidenter cernitis hinc inter unamquamque auri et aquæ regiæ particulam, virtutem quamdam mutuam, qua auri pars illam, hæc vero auri particulam amat, unit, retinet? »

Prendre l'hypothèse de Newton pour fondement rationnel d'une théorie réglant les conditions des combinaisons et des décompositions chimiques; pour point de départ d'une *Mécanique chimique* issue du même principe que la *Mécanique céleste* qu'avait constituée Newton, que la *Mécanique physique* qu'ont ébauchée Laplace et Poisson, c'est une œuvre que le XVIIIe siècle ne tenta pas; à Berthollet revient l'honneur d'en avoir au moins annoncé la possibilité.

III.

C'est en 1803 que Berthollet publia son *Essai de statique chimique.* Cet admirable livre renferme des idées si nouvelles, pour l'époque à laquelle elles furent écrites, que les contemporains de Berthollet ne les comprirent pas. Il renfermait malheureusement, à côté de ces vues qui semblent aujourd'hui douées d'une sorte de caractère prophétique, des négations à l'endroit de la loi des proportions définies. On a oublié les larges vérités que renfermait l'*Essai de statique chimique* pour ne garder le souvenir que des erreurs, et l'on a ainsi constamment méconnu l'un des

plus grands chimistes et l'une des plus belles œuvres du commencement du siècle.

Les phénomènes que nous désignons aujourd'hui sous le nom de *changements d'état* — car Berthollet ne sépare point, dans ses considérations, les changements d'état physique, tels que la fusion, la vaporisation, la dissolution, des phénomènes chimiques proprement dits — doivent tous s'expliquer, comme le voulait Newton, par l'action de forces attractives s'exerçant à petite distance entre les molécules des corps. « Les puissances qui produisent les phénomènes chimiques(1) sont toutes dérivées de l'attraction mutuelle des molécules des corps, à laquelle on a donné le nom d'*affinité* pour la distinguer de l'attraction astronomique. »

L'affinité, contrairement à ce que Newton avait admis pour les corps gazeux, est toujours une action attractive, tendant à rapprocher les molécules des corps, à les combiner. « L'effet immédiat(2) de l'affinité qu'une substance exerce est toujours une combinaison, en sorte que tous les effets qui sont produits par l'action chimique sont une conséquence de la formation de quelque combinaison. »

Cette action peut s'exercer entre molécules de corps semblables et tendre à maintenir l'homogénéité de ces corps, ou entre molécules de corps différents, et tendre à combiner ces corps entre eux ou bien à les dissoudre l'un dans l'autre. « Le premier effet de l'affinité sur lequel je fixe l'attention(3), est celui qui produit la cohérence des parties qui entrent dans la composition d'un corps ; c'est l'effet de l'affinité réciproque de ces parties que je distingue par le nom de force de cohésion, et qui devient une force opposée à toutes celles qui tendent à faire entrer dans une autre combinaison les parties qu'elle tend au contraire à réunir. »

L'action mutuelle de deux particules matérielles est propor-

---

(1) Berthollet, *Essai de statique chimique*, t. I, p. 1.
(2) Berthollet, loc. cit., p. 2.
(3) Berthollet, loc. cit., p. 11.

tionnelle au produit de leurs masses. « Toute substance(1) qui tend à entrer en combinaison agit en raison de son affinité et de sa quantité. »

La grandeur de cette action dépend en outre de l'état dans lequel se trouvent les masses agissantes et de leur mutuelle distance. « L'action chimique d'une substance (2) ne dépend pas seulement de l'affinité qui est propre aux parties qui la composent et de la quantité; elle dépend encore de l'état dans lequel ces parties se trouvent, soit par une combinaison actuelle qui fait disparaître une partie plus ou moins grande de leur affinité, soit par leur dilatation ou leur condensation qui fait varier leur distance réciproque ; ce sont ces conditions qui, en modifiant les propriétés des parties élémentaires d'une substance, forment ce que j'appelle sa constitution. »

Ces divers passages, où Berthollet pose ses hypothèses fondamentales, ne font guère que répéter ce qu'avait dit Newton. Mais un passage qui nous intéresse particulièrement est celui où Berthollet marque quelle est, suivant lui, la voie à suivre dans l'établissement de la mécanique chimique.

Les actions moléculaires agissent selon les lois de la mécanique, en sorte que, si leur nature était mieux connue, l'étude des phénomènes chimiques formerait une branche de la mécanique rationnelle; on pourrait la poursuivre par une méthode analogue à celle qui sert à étudier les mouvements astronomiques. Mais, cette nature des actions moléculaires nous est à peu près inconnue; c'est donc l'observation seule, et non l'application, par voie de déduction, des lois de la mécanique rationnelle, qui doit nous révéler les lois de la mécanique chimique. Toutefois, il est à prévoir que ces lois, une fois établies par l'expérience, s'offriront à nous sous une forme qui rappellera les principes de la mécanique rationnelle, dont, logiquement, elles sont conséquences. « C'est donc l'observation seule(3) qui doit servir à

(1) Berthollet, loc. cit., p. 2.
(2) Berthollet, loc. cit., p. 3.
(3) Berthollet, loc. cit., p. 2.

constater les propriétés chimiques des corps, ou les affinités par lesquelles ils exercent une action réciproque dans une circonstance déterminée; cependant, puisqu'il est très vraisemblable que l'affinité ne diffère pas dans son origine de l'attraction générale, elle doit être également soumise aux lois que la mécanique a déterminées pour les phénomènes dûs à l'action de la masse, et il est naturel de penser que plus les principes auxquels parviendra la théorie chimique auront de généralité, plus ils auront d'analogie avec ceux de la mécanique; mais ce n'est que par la voie de l'observation qu'ils doivent atteindre à ce degré que déjà l'on peut indiquer. »

En particulier, il peut arriver, pour les affinités chimiques comme pour les actions étudiées en mécanique, que des forces opposées se fassent équilibre. La notion et le mot[1] *d'équilibre chimique* se trouvent ainsi introduits dans la science par Berthollet, qui donne aussitôt un magnifique exemple de la fécondité de cette idée par ses études célèbres sur les actions mutuelles des corps dissous.

Les principes de Berthollet furent adoptés par Laplace. Laplace, d'ailleurs, voisin de Berthollet à Arcueil, avait collaboré à la *Statique chimique*, dont les idées Newtoniennes s'accordaient si bien avec les siennes. Il a reproduit de larges fragments de ce livre dans la partie de sa *Mécanique céleste* qui traite des phénomènes capillaires et dans l'*Exposition du système du monde*.

---

(1) Berthollet, loc. cit., p. 79.

CHAPITRE II.

Chaleur et énergie interne.

I.

Pour les anciens physiciens, un corps, dans un état déterminé, renferme une quantité déterminée de *calorique;* qu'est-ce que ce calorique? Pour les uns, c'est un fluide; pour d'autres moins nombreux, c'est la force vive d'un mouvement trop petit pour être perceptible; pour tous, c'est un élément quantitatif ayant une valeur bien définie pour un corps dont la température, la densité, l'état physique et chimique sont bien définis; les idées philosophiques que les divers savants se forment sur la nature du calorique sont différentes, mais les conséquences physiques qu'ils en déduisent sont les mêmes; c'est ce que Lavoisier et Laplace font remarquer au début de leur grand mémoire sur la chaleur(1).

Ce calorique emmagasiné dans un corps est en partie *libre*, en partie combiné avec les molécules des corps; selon qu'un corps renferme plus ou moins de calorique libre, sa température est plus ou moins élevée; le calorique libre est en effet sensible au thermomètre, et il l'est seul; le calorique combiné avec les

---

(1) Lavoisier et Laplace, *Mémoire sur la chaleur* (Mémoires de l'Académie des sciences pour 1780, p. 360).

molécules des corps n'influence ni notre sens des températures, ni le thermomètre; il est *latent*.

Non seulement la quantité totale de calorique emmagasinée dans un corps dépend uniquement de l'état de ce corps; mais il en est de même de chacune des deux parties dont cette quantité de calorique se compose : de la quantité de calorique libre et de la quantité de calorique latent.

Lorsqu'un corps subit un changement d'état, la quantité de calorique qui est combinée avec ses molécules subit une variation. Il se peut, par exemple, que cette quantité diminue : une partie du calorique qui était latent devient libre : ou bien il reste dans le corps dont il élève la température, ou bien il est *dégagé* et transporté sur les corps extérieurs. Il se peut, au contraire que le calorique latent augmente; l'accroissement de ce calorique est alors emprunté ou bien au calorique libre du corps, dont la température diminue, ou bien au calorique des corps voisins, qui est *absorbé*.

La quantité totale de calorique qu'un corps dégage en passant d'un état initial 1 à un état final 2 (c'est-à-dire l'excès de la quantité de calorique qu'il dégage sur celle qu'il absorbe) est donc déterminée, lorsque les états 1 et 2 le sont, sans qu'il soit nécessaire d'ajouter à cette détermination celle des moyens qui ont fait passer le corps du premier état au second; ces moyens peuvent changer; la quantité de chaleur dégagée par la transformation ne change pas; elle demeure toujours égale à l'excès du calorique que le corps renferme lorsqu'il est pris dans le premier état sur le calorique qu'il renferme lorsqu'il est pris dans le second état.

En particulier, si un corps décrit un *cycle fermé*, qui le ramène à l'état dans lequel il a été pris initialement à travers une série quelconque de modifications, la valeur finale de la quantité de calorique qu'il renferme devra être égale à sa valeur initiale : il devra donc y avoir exactement compensation entre les quantités de calorique qu'il a dégagées en parcourant le cycle et les quantités de calorique qu'il a absorbées.

En d'autres termes, si le corps a dégagé une certaine quantité

de calorique en passant d'une manière quelconque de l'état 1 à l'état 2, il absorbera la même quantité de calorique pour repasser d'une manière quelconque de l'état 2 à l'état 1.

Toutes ces propositions sont des conséquences si naturelles, si immédiates, des idées que les physiciens se faisaient, au XVIII[e] siècle et dans la première moitié du XIX[e] siècle, sur la nature de la chaleur qu'on serait embarrassé pour en attribuer l'invention à un savant ou à un autre; rarement les physiciens jugent utiles de les énoncer explicitement; mais, sans cesse, il les admettent implicitement et les appliquent.

Lavoisier et Laplace[1] énoncent les principes suivants :

« Si dans une combinaison ou dans un changement d'état quelconque, il y a une diminution de chaleur libre; cette chaleur reparaîtra tout entière lorsque les substances reviendront à leur premier état, et réciproquement, si dans la combinaison ou dans le changement d'état, il y a une augmentation de chaleur libre, cette nouvelle chaleur disparaîtra dans le retour des substances à leur état primitif. »

« En généralisant ce principe, toutes les variations de chaleur soit réelles, soit apparentes qu'éprouve un système de corps en changeant d'état, se reproduisent dans un ordre inverse, lorsque le système repasse à son premier état. »

Berthollet emprunte cet énoncé à Lavoisier et Laplace[2]; il fait usage des principes que nous avons exposés pour déterminer l'effet calorifique d'une réaction au moyen des effets que produiraient des réactions différentes conduisant le système du même état initial au même état final. « Lorsque des sels dissolvent la glace, dit-il[3], l'effet se compose de celui qu'ils auraient produit sur une même quantité d'eau, et de celui du calorique que cette quantité aurait absorbé pour passer de l'état de glace à l'état liquide. »

---

(1) Lavoisier et Laplace, *Mémoire sur la chaleur* (Mémoires de l'Académie des Sciences pour 1780, p. 359).

(2) Berthollet, *Essai de statique chimique*, t. I, p. 151.

(3) Berthollet, loc. cit., p. 223.

Ces citations, qu'il serait facile de multiplier, montrent qu'il serait inexact d'attribuer à Hess(1), comme on le fait volontiers en Allemagne, l'invention des principes que nous avons rappelés; Hess a seulement eu le mérite incontestable de soumettre ces principes à des vérifications expérimentales et d'en faire un usage systématique.

II.

Les idées sur lesquelles reposaient les lois dont nous avons rappelé l'énoncé devaient disparaître de la science au milieu du XIXe siècle. La découverte du principe de l'équivalence entre la chaleur et le travail vint bouleverser tous les principes sur lesquels avait reposé jusque là la théorie de la chaleur.

Ce serait sortir du plan de cet écrit que de retracer ici l'histoire de cette grande découverte; entrevue par Rumfort, Davy, Sadi-Carnot, Séguin; affirmée pour la première fois par Robert Mayer; elle fut mise hors de doute par les déterminations expérimentales de Joule. Dans un immortel mémoire(2), lu en février 1850 à l'Académie de Berlin, Clausius donna au nouveau principe sa forme définitive; prenons le tout de suite sous cette forme.

Lorsqu'un système décrit un cycle fermé, d'après l'ancienne théorie, la quantité totale de chaleur qu'il dégage est égale à 0; dans la théorie nouvelle, il n'en est pas de même; l'exactitude de la proposition que nous venons de rappeler est subordonnée à deux conditions :

1° La force vive du système a la même valeur à la fin du cycle fermé qu'au début;

---

(1) Hess, *Thermochemische Untersuchungen* (Poggendorff's Annalen, t. L, p. 385, 1840).

(2) R. Clausius, *Mémoire sur la force motrice de la chaleur et sur les lois qui s'en déduisent pour la théorie même de la chaleur* (Mémoires sur la théorie mécanique de la chaleur ; trad. Folie ; t. I, mémoire I).

2° Le travail total effectué par les forces extérieures appliquées au système pendant que celui-ci parcourt le cycle, est égal à O.

Si ces conditions ne sont pas remplies, la proposition n'est plus vraie; elle doit être remplacée par une proposition plus compliquée qu'exprime l'égalité suivante :

$$(1) \qquad \mathrm{EQ} = \mathcal{T}_e + \Sigma \frac{mv^2}{2} - \Sigma \frac{mv'^2}{2}.$$

Dans cette égalité, Q est la quantité de chaleur dégagée pendant que le système parcourt le cycle fermé;

$\mathcal{T}_e$ est le travail effectué par les forces extérieures;

$\Sigma \frac{mv^2}{2}$ est la force vive initiale du système(1);

$\Sigma \frac{mv'^2}{2}$ est la force vive finale;

enfin E est une certaine constante positive, l'*équivalent mécanique de la chaleur*.

Cette égalité (1) suppose que le système décrit un cycle fermé; que son état final est identique à son état initial. On ne peut, sans modification, l'appliquer à une modification qui transporte le système d'un certain état 1 à un état différent 2. L'égalité (1) étant regardée comme exacte pour les cycles fermés, les mathémathiques indiquent de quelle manière on la doit modifier lorsqu'on veut l'appliquer à une transformation *ouverte;* on doit alors l'écrire :

$$(2) \qquad \mathrm{EQ} = \mathcal{T}_e + \Sigma \frac{mv_1^2}{2} - \Sigma \frac{mv_2^2}{2} + \mathrm{E}(\mathrm{U}_1 - \mathrm{U}_2).$$

U est une certaine quantité qui prend une valeur bien déterminée lorsque le système prend un certain état déterminé, des valeurs différentes lorsque le système prend des états différents; U_1, U_2,

---

(1) Il s'agit ici uniquement de la force vive des *mouvements sensibles*, et non de la force vive des mouvements hypothétiques auxquels beaucoup de physiciens ramènent la chaleur.

sont les valeurs de cette quantité qui correspondent respectivement aux états 1 et 2 du système. Cette quantité, l'analyse mathématique, appuyée sur l'équation (1), nous démontre simplement son existence; elle ne nous fait rien connaître sur sa nature, sur la manière dont elle dépend de la constitution et des propriétés internes du système; c'est une remarque dont nous verrons plus tard l'importance.

La quantité U a été pour la première fois considérée par Clausius dans le mémoire que nous avons cité; elle n'a reçu de lui aucune dénomination particulière; les autres physiciens n'ont pas imité sa réserve, car cette fonction a reçu un grand nombre de noms différents; celui qui a prévalu est le nom d'*énergie interne* du système, qui lui a été donné par Sir W. Thomson, et qui a été ensuite adopté par Clausius.

L'égalité (2) met bien en évidence la différence radicale qui sépare la nouvelle théorie de la chaleur de l'ancienne théorie du calorique. Le terme $(U_1 - U_2)$ possède la propriété attribuée par les anciens physiciens à la quantité totale de chaleur dégagée : il dépend seulement de l'état initial dont le système est parti et de l'état final auquel il est parvenu ; mais il n'en est pas de même du terme

$$\mathcal{T}_e + \Sigma \frac{mv_1^2}{2} - \Sigma \frac{mv_2^2}{2} ;$$

la valeur de ce terme là ne dépend pas seulement du point de départ et du point d'arrivée du système; elle dépend de la suite des états par lesquels le système a passé et des forces sous l'action desquelles s'est effectuée la transformation.

« On parle souvent, dit Clausius(1), de la *chaleur totale* des corps, surtout de celle des gaz et des vapeurs, en comprenant sous cette dénomination la somme de la chaleur libre et de la chaleur latente; et l'on admet que cette somme ne dépend que de l'état actuel du corps considéré, de telle sorte que si toutes ses autres propriétés physiques : sa température, sa densité, etc... sont connues, la chaleur totale qu'il contient est

(1) Clausius, loc. cit. p. 22.

aussi complètement déterminée. Or, d'après le principe précédent, cette hypothèse n'est pas admissible. »

Dès lors, le principe admis implicitement ou explicitement par tous les auteurs qui s'étaient occupés de recherches thermochimiques et notamment par Hess, principe d'après lequel la somme des quantités de chaleur dégagées dans une suite de modifications chimiques dépendrait uniquement de l'état initial et de l'état final du système, ce principe se trouve être inexact.

Mais il est facile de corriger l'énoncé de ce principe de manière à le rendre tout à fait correct; Clausius a indiqué lui-même(1) dans quel sens doit être effectuée cette correction; elle consiste à appliquer seulement au terme (U_1 — U_2) ce que les anciens physiciens disaient de la variation totale du calorique. Pour ne pas introduire de complications inutiles, supposons que la force vive du système soit égale à 0 au début et à la fin de la transformation (ce qui a lieu, en général, dans les problèmes thermochimiques), et nous pourrons adopter la loi suivante :

Dans toute série d'opérations chimiques, l'excès de la chaleur dégagée sur la chaleur équivalente au travail effectué par les forces extérieures ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système.

Dans un grand nombre de cas, la chaleur équivalente au travail externe est petite par rapport à la chaleur totale dégagée; on peut donc négliger la première quantité devant la seconde et le nouveau principe devient identique à l'ancien; on s'explique aisément ainsi pourquoi celui-ci, tout incorrect que fût son énoncé, était, dans la plupart des cas, confirmé par l'expérience.

---

(1) Clausius, loc. cit., p. 24 et p. 56.

CHAPITRE III.

Chaleur et affinité.

I.

Tandis que l'attraction moléculaire tend à rapprocher les unes des autres les molécules des corps, le calorique tend à les écarter; c'est une loi qu'admettent tous les physiciens du siècle dernier et du commencement de ce siècle. Chez tous, on la trouve énoncée et, constamment, ils en font usage pour expliquer les effets de la chaleur.

L'écrit où cette idée se trouve exprimée avec le plus de netteté et où, en même temps, elle fournit les plus remarquables conséquences qui en aient été déduites, est la *Mécanique céleste* de Laplace, dont le livre XII est intitulé : *de l'attraction et de la répulsion des sphères, et des lois de l'équilibre et du mouvement des fluides élastiques*. Nous y lisons, par exemple, le passage suivant(1) : « Chaque molécule d'un corps est soumise à l'action de ces trois forces : 1° la force répulsive de son calorique par le calorique des autres molécules; 2° l'attraction de son calorique par ces molécules ; 3° l'attraction de la molécule elle-même, soit par le calorique de ces molécules, soit par les molécules elles-mêmes. »

Si tous les physiciens ont à peu près la même idée, ils ne

---

(1) Laplace, *Mécanique céleste*, t. V, p. 113 (première édition).

l'expriment pas tous avec la même précision; tous, non plus, ne raisonnent pas sur cette hypothèse avec la même rigueur que Laplace. Voici à peu près le raisonnement, plus ou moins explicitement indiqué, par lequel, de cette hypothèse, ils déduisent les conséquences :

Il y a antagonisme entre le calorique et l'attraction moléculaire; ce sont, en quelque sorte, deux puissances ennemies; toute victoire de l'une doit être, par l'autre, une défaite, et inversement.

L'attraction moléculaire est victorieuse lorsque les molécules matérielles marchent dans le sens où elle veut les entraîner, lorsqu'elles se rapprochent, lorsqu'elles se combinent; cette victoire doit être accompagnée de l'expulsion d'une partie du calorique latent vaincu; ce calorique expulsé se manifestera alors sous forme de calorique libre et la température du corps sera élevée; ou bien il se répandra sur les corps étrangers.

Au contraire, l'attraction moléculaire est vaincue lorsque les molécules matérielles sont entraînées en sens opposé à ses tendances, lorsqu'elles s'écartent, lorsqu'elles se désagrègent, lorsqu'elles se décomposent. Alors, le calorique latent, victorieux, s'accroît, soit aux dépens du calorique libre du corps, dont la température s'abaisse, soit aux dépens du calorique des corps voisins.

Sans doute, ces manières *anthropomorphiques* de concevoir l'affinité, contre lesquelles H. Sainte-Claire Deville s'élèvera si justement plus tard, ne sont pas toujours nettement exprimées; mais elles s'aperçoivent au fond des raisonnements que construisent les physiciens du XVIIIe siècle. Du reste, c'est par de semblables considérations que la mécanique et la physique se sont constituées; et peut-être n'en sommes nous pas aujourd'hui aussi parfaitement dégagés que nous le prétendons.

La combinaison chimique est un effet conforme aux tendances de l'affinité; la décomposition chimique est un effet contraire aux tendances de l'affinité; donc *la combinaison chimique doit dégager de la chaleur et la décomposition chimique doit en absorber.*

Plus grande est la victoire des affinités chimiques, plus puissantes sont les attractions qui déterminent une combinaison, plus grande aussi doit être la quantité de calorique expulsé; inversement, plus puissantes sont les affinités qui tiennent unis les éléments d'une combinaison, plus il faudra de calorique pour surmonter ces affinités et détruire la combinaison.

Ces conséquences, tout le monde les admet avant 1840. Nous les trouvons déjà énoncées par Newton[1].

« Lorsqu'une dissolution est lente, la faible effervescence qui en résulte n'excite qu'une chaleur modérée; lorsqu'une dissolution est prompte, elle produit une effervescence plus forte, et une chaleur plus considérable; lorsqu'une dissolution est subite, elle produit une effervescence et une chaleur extrêmes, accompagnées de détonation et de flamme. »

Berthollet, le premier, apporte une correction à ces idées.

Comme tous ses contemporains, il admet que, dans toute modification où l'affinité chimique entrerait seule en jeu pour produire une combinaison chimique, elle déterminerait un dégagement de chaleur. Il s'en faut, cependant, que toute combinaison chimique soit accompagnée d'un dégagement de chaleur. En effet, dans une semblable combinaison, si les forces d'affinité produisent un effet conforme à leur tendance, les forces de cohésion, au contraire, vaincues par les premières, subissent un effet contraire à leur tendance. Le premier effet doit entraîner un dégagement de chaleur et le second une absorption; l'expérience, qui nous manifeste seulement la différence de ces deux phénomènes, nous révélera soit une production, soit une absorption de chaleur; car, dans les idées de Berthollet, *la quantité de chaleur dégagée par les affinités qui l'emportent n'est pas forcément supérieure à la quantité de chaleur absorbée par les affinités qui sont vaincues.*

« Il résulte de tout ce qui précède[2] que l'effet immédiat de toute combinaison est une élimination de calorique; que cet effet

(1) Newton, *Optique*, Question XXXI (Edition citée, t. II, p. 242).
(2) Berthollet, *Essai de statique chimique*, t. I, p. 255.

peut être déguisé, dans les combinaisons faibles, par les changements de dimension qui proviennent du passage de l'état solide à l'état liquide, ou de celui de liquide à l'état de fluide élastique; mais que lorsqu'elles sont énergiques, l'effet de la combinaison relativement au calorique l'emporte toujours sur celui de la dilation accidentelle de volume, et que, néanmoins, il n'y a pas dans les combinaisons, entre les changements de dimensions et les éliminations de calorique, les rapports que l'on observe entre les substances isolées; de sorte que l'on tomberait dans une erreur, si l'on établissait comme principe général que la dilatation est toujours accompagnée de refroidissement, et dans une autre, si l'on prétendait que la combinaison produit constamment de la chaleur. Ces effets peuvent quelquefois se composer, ou l'excès de l'un sur l'autre produit le résultat. »

C'est donc seulement aux combinaisons énergiques qu'il est permis d'appliquer cette proposition : Toute combinaison chimique produit de la chaleur. « Lorsqu'il se forme une combinaison énergique(1), on voit toujours une chaleur plus ou moins considérable accompagner l'acte de la combinaison. »

Au contraire, les combinaisons qui mettent en jeu de faibles affinités (et, parmi elles, Berthollet range les phénomènes de dissolution) peuvent être accompagnées d'une absorption de chaleur.

II.

Ces idées de Berthollet demeurent pendant longtemps, sous une forme plus ou moins nette, les idées de la pluplart des chimistes; nous en pouvons citer un exemple bien frappant.

Berthollet avait déjà longuement discuté certains phénomènes de dissolution, qu'il assimilait aux combinaisons chimiques, et qui avaient la propriété d'absorber de la chaleur. Conformément à ses idées générales, il avait concilié cette absorption de chaleur avec le principe général que la combinaison chimique a

(1) Berthollet, *Essai de statique chimique*, tome, I, p. 218.

toujours pour effet propre un dégagement de chaleur; mais on n'avait pas encore découvert une décomposition chimique parfaitement nette correspondant à un dégagement de chaleur; cette découverte fondamentale fut faite par Favre et Silbermann (1).

Par des expériences variées, ils mirent en évidence et mesurèrent le dégagement de chaleur qui accompagne la décomposition du protoxyde d'azote en azote et oxygène.

Leurs expériences, semble-t-il, devaient les conduire à cette conclusion que, lorsque l'affinité de l'azote pour l'oxygène est vaincue, il en résulte un dégagement de chaleur; que, par conséquent, contrairement aux idées qui dominaient depuis si longtemps en Chimie, un effet contraire aux affinités peut dégager de la chaleur et un effet conforme aux affinités absorber de la chaleur.

Il n'en est rien. Pour Favre et Silbermann, comme pour Berthollet, l'oxygène a pour l'azote une affinité qui tend à le combiner à ce corps; lorsque cette affinité est satisfaite dans la combinaison, il y a dégagement de chaleur; lorsque cette affinité est vaincue dans la décomposition, il y a absorption de chaleur.

Mais, avant que l'oxygène puisse se combiner à l'azote, il faut qu'il soit mis dans un état allotropique particulier, et la formation de cet état, contraire aux actions mutuelles des particules d'oxygène, entraine une absorption de chaleur capable de masquer le dégagement de chaleur dû à l'acte de la combinaison.

Inversement, lorsque le protoxyde d'azote se décompose, cette décomposition absorbe de la chaleur; mais l'oxygène naissant qui résulte de cette décomposition est dans cet état allotropique particulier, formé contre les forces de cohésion de l'oxygène, partant instable; il revient spontanément à l'état stable avec un dégagement de chaleur qui masque l'absorption de chaleur due à la décomposition même.

---

(1) P. A. Favre et J. T. Silbermann, *Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans les actions chimiques et moléculaires* (Annales de chimie et de physique, 3e série, t. XXXVI, p. 5. 1852.)

Voici le curieux passage où Favre et Silbermann développent ces idées :

« Le fait du dégagement de chaleur qui accompagne la ségrégation chimique de l'oxygène et de l'azote est de nature à suggérer quelques réflexions. »

« Ordinairement, en effet, la séparation de deux éléments chimiques combinés entraîne une absorption de chaleur égale à celle que dégageraient ces mêmes éléments libres lorsqu'ils viennent à se combiner (en supposant d'ailleurs les circonstances semblables de façon à pouvoir faire abstraction des effets calorifique dûs aux changements d'état physique). »

« Nous sommes forcés de reconnaître dans les résultats de ces expériences l'influence d'une circonstance nouvelle : ainsi l'oxygène provenant de la décomposition du protoxyde d'azote ne se comporte pas comme l'oxygène libre. Il est donc probable que l'oxygène, pour se combiner avec l'azote, doit éprouver une transformation qui entraîne un phénomène calorifique indépendant de l'acte de la combinaison elle même. Si nous nous reportons au volume que l'oxygène occupe à l'état libre ou combiné à l'azote dans le protoxyde d'azote, nous voyons que ce dernier volume est double du premier.

« Que ce soit le changement de volume ou tout autre modification qui rende l'oxygène apte à se combiner à l'azote, il n'en résulte pas moins le fait d'une fixation de chaleur pour le développement d'affinités chimiques nouvelles. »

« Il serait donc intéressant de pouvoir examiner comparativement les effets produits par les corps à l'état naissant ou dans les conditions ordinaires. Or, si l'on pouvait modifier l'oxygène au point de lui communiquer la propriété de se combiner directement à l'azote, on observerait sans doute un effet calorifique accompagnant cette transformation. »

Cette modification allotropique de l'oxygène, Favre et Silbermann la comparent à l'ozone, au chlore insolé, etc. Ils vont même si loin dans cette voie qu'ils cherchent, sans succès d'ailleurs, à combiner l'ozone à l'azote.

Ces tentatives pour expliquer les décompositions exothermi-

ques et les combinaisons endothermiques sont tout imprégnées des idées de Berthollet; mais nous arrivons au moment où ces idées vont être profondément modifiées sous l'influence de la thermodynamique.

III.

Nous avons vu comment Clausius avait introduit en thermodynamique la considération de l'énergie interne. Aujourd'hui, les physiciens qui s'occupent de thermodynamique, en reproduisant l'énoncé du premier principe de cette science sous la forme que lui a donnée Clausius, définissent simplement l'énergie interne comme une certaine quantité qui prend une valeur déterminée pour chaque état déterminé du système; ils ne font aucune hypothèse tendant à relier cette fonction à la constitution interne du système ou aux actions qui peuvent s'exercer entre ses molécules.

Mais Clausius ne s'est point tenu à cette réserve dont, seuls, les progrès de la science pouvaient montrer la nécessité. Il a soudé d'une manière plus intime les conceptions nouvelles qu'il introduisait aux théories des physiciens qui l'avaient précédé, et, de cette sorte de synthèse, est sortie une manière nouvelle d'envisager l'antagonisme entre l'attraction moléculaire et la chaleur.

Comme les anciens physiciens, il admet que la quantité de chaleur *absorbée*(1) par un système (dont, pour plus de simplicité, nous supposerons la force vive invariable) peut se décomposer en deux parties : l'une, destinée à augmenter la *chaleur libre* du système, a pour effet d'accroître sa tempé-

(1) On observera qu'au chapitre II, nous avons compté positivement une quantité de chaleur *dégagée;* dans cet exposé des idées de Clausius, nous adoptons la convention inverse; il faudra donc, pour faire usage des formules du chapitre II, changer le signe de Q.

rature; elle est égale à 0 lorsque la température du système ne varie pas pendant la modification.

L'autre, correspond à ce que les anciens physiciens appelaient l'absorption de calorique latent; cette partie, à son tour, peut se subdiviser en deux nouvelles parts; l'une de ces parts, représentée par $-\frac{\mathfrak{T}_e}{E}$, est la chaleur équivalente au travail négatif des forces extérieures; selon l'expression de Clausius, c'est la chaleur qui a été *consommée* par le travail qu'ont *subi* les actions extérieures; l'autre part est l'excès de l'accroissement $(U_2 - U_1)$ qu'a subi l'énergie interne sur la quantité de chaleur libre qui a été introduite dans le système; quel sens convient-il d'attribuer à cette part? Ne semble-t-il pas naturel de lui attribuer une signification analogue à celle de la part précédente et de la regarder comme la chaleur équivalente au travail négatif des forces moléculaires? comme la chaleur *consommée* par le travail qu'ont *subi* les forces intérieures?

Clausius distingue donc trois parties dans la chaleur fournie à un corps qui subit un changement d'état :

1° Une partie accroît sa chaleur libre et, partant, sa température;

2° Une partie est consommée par le travail que subissent les forces extérieures appliquées au système;

3° Une partie est consommée par le travail que subissent les forces moléculaires qui s'exercent entre les différentes parties du système.

Ces deux dernières parties correspondent à ce que les anciens physiciens nommaient l'accroissement du *calorique latent;* mais on voit que, dans les idées de Clausius, les quantités de chaleur qui correspondent à ces deux parties n'existent pas dans le corps à l'état latent; elles ont été *détruites* et transformées en travail. Seule, la première partie, celle qui correspond à l'accroissement du *calorique libre* des anciens physiciens, a été réellement conservée dans le corps à l'état de chaleur; aussi Clausius, qui la considère souvent dans ses théories, l'appelle-t-il *l'accroissement de la quantité de chaleur qui existe réellement dans le corps.*

Voici un passage où Clausius (1) exprime avec sa netteté habituelle les idées que nous venons d'esquisser :

« Par ce qui précède, et par la considération immédiate du principe, on voit quelle idée on doit se faire de la chaleur *latente.* En reprenant le dernier exemple, nous distinguerons dans la quantité de chaleur que l'on doit communiquer à l'eau pour produire ses changements d'état, la chaleur *libre* et la chaleur *latente;* c'est cette première seule, que nous devons considérer comme existant réellement dans la vapeur formée. La dernière n'est pas seulement, comme le nom l'indique, *cachée* à notre perception, elle *n'existe pas le moins du monde;* elle a été *consommée* en travail dans les changements d'état. »

« Mais nous devons introduire de nouveau une distinction dans la chaleur consommée. Le travail produit est, en effet, d'une nature double. D'abord il faut un certain travail pour vaincre l'attraction mutuelle des molécules d'eau et les porter à la distance à laquelle elles se trouvent les unes des autres dans la vapeur. Ensuite la vapeur doit, en se déplaçant, repousser une pression extérieure pour se créer de l'espace. Nous appellerons le premier travail *intérieur*, le second *extérieur*, et nous ferons la même distinction pour la chaleur latente. »

« Quand au travail *intérieur*, il restera le même, que l'évaporation ait eu lieu à la température t_0 ou t_2 ou à une tempéra ture intermédaire, puisque nous devons regarder la force attractive des molécules, qu'il a à vaincre, comme invariable. »

« Le travail *extérieur*, au contraire, se détermine d'après la pression dépendant de la température. La même chose se reproduit dans tous les cas de la même manière que dans cet exemple particulier; et quand nous avons dit que la quantité de chaleur qui doit être communiquée à un corps pour le faire passer d'un état à un autre, ne dépend pas seulement de l'état initial et final, mais encore de toute la voie que suit la modification, cela ne se rapporte qu'à *la partie* de la chaleur *latente* qui

---

(1) R. Clausius, *Sur la force de la chaleur et les lois qui s'en déduisent pour la théorie même de la chaleur* (Memoires sur la théorie mécanique de la chaleur, Trad. Folie, p. 24.)

répond au travail extérieur. L'autre partie de la chaleur *latente*, de même que toute la chaleur *libre*, est indépendante de la voie suivie par les modifications. »

Cette dernière phrase nécessite quelques explications.

En général, pour déterminer le travail qu'effectue un système de forces appliquées à divers points matériels lorsque ces points subissent un changement de position dans l'espace, il ne suffit pas de connaître la position finale et la position initiale de chacun de ces points; il faut encore connaître la trajectoire de chacun de ces points. Déjà, au Chapitre II, nous avons invoqué cette vérité pour marquer la transformation profonde que le principe de l'équivalence entre le travail et la chaleur a effectuée dans l'idée que les physiciens se faisaient de la chaleur.

Mais, en mécanique, on a très fréquemment à traiter des forces possédant cette remarquable propriété que le travail effectué par elles, durant un certain déplacement du système matériel auquel elles sont appliquées, peut être déterminé sans qu'il soit nécessaire de connaître autre chose que la position initiale et la position finale du système; lorsqu'un système est soumis à de semblables forces, il existe une quantité w, ayant pour chaque état du système une valeur déterminée, et lorsque le système passe de l'état 1 à l'état 2, la diminution $(w_1 - w_2)$ de cette fonction marque la grandeur du travail effectué.

Cette fonction w se nomme le *potentiel* des forces considérées.

Or, on démontre en mécanique que les forces d'attraction, soit Newtonienne, soit moléculaire, admettent un potentiel; lors donc qu'un système matériel passe d'un état à un autre, le travail effectué par les forces que ses molécules exercent les unes sur les autres est égal à la diminution $(w_1 - w_2)$ du potentiel du système; il est déterminé uniquement par la connaissance de l'état initial et de l'état final; il en est de même de la chaleur équivalente à ce travail, chaleur qui a pour valeur $\frac{w_1 - w_2}{E}$.

Si de la diminution $(U_1 - U_2)$ de l'énergie interne, on retranche cette quantité de chaleur $\frac{w_1 - w_2}{E}$, le reste représente

ce que Clausius regarde comme la diminution de la chaleur libre; comme les deux quantités dont elle est la différence, cette diminution dépend uniquement de l'état initial du système et de l'état final.

Ces considérations expliquent le passage de Clausius que nous avons cité; condensons dans une formule les idées exprimées par ce passage. Cette formule nous sera utile plus tard.

Soit H la quantité de chaleur libre que renferme le corps dans un état déterminé. Soit $W = \frac{w}{E}$ le quotient du potentiel des actions moléculaires par l'équivalent mécanique de la chaleur. Nous pourrons regarder l'énergie interne comme égale à la somme des quantités précédentes :

$$U = H + W. \tag{1}$$

IV.

Clausius avait tracé l'esquisse d'une théorie de la chaleur et l'avait appliquée à la théorie des vapeurs et à la théorie des gaz parfaits. Un Danois, Julius Thomsen, l'appliqua à la chaleur dégagée dans les actions chimiques(1). On a parfois mal compris et injustement apprécié l'importance du mémoire fondamental qu'il publia en 1853. A cette époque, le langage de la théorie de la chaleur n'était pas fixé avec la précision qu'il possède aujourd'hui ; aussi les dénominations employées par M. Thomsen n'ont-elles pas toujours, dans sa pensée, le sens qu'on leur attribue en mécanique et en thermodynamique. Comme Mayer, comme Helmholtz, il emploie le mot *force* (Kraft) là où nous dirions *travail;* le mot *intensité* des forces chimiques dans le sens de *potentiel* des forces chimiques. Aussi pensons nous le traduire sans le trahir en remplaçant certaines de ses

(1) J. Thomsen, *Die Grundzüge eines thermochemischen Systems* (Poggendorff's Annalen, t. LXXXVIII, p. 349. 1853.)

expressions par celles que l'usage a consacrées. D'autre part, M. Thomsen fait constamment abstraction des forces extérieures, dont le travail est, en général, négligeable en comparaison du travail des affinités chimiques.

Ces remarques faites, il nous semble difficile de ne point reconnaître, dans les énoncés suivants, que nous extrayons du mémoire de M. Julius Thomsen, l'expression clairement formulée des conséquences auxquelles conduisent les idées de Clausius appliquées aux phénomènes chimiques :

« *Pour un même corps*(1), *à une température invariable, le potentiel des forces chimiques a une valeur déterminée.* Si le potentiel des forces chimiques diminue par une cause quelconque, de telle sorte que le corps se transforme en un corps différent au point de vue thermochimique, il se développe une quantité plus ou moins grande de travail. La grandeur du travail ainsi développé est susceptible d'une mesure *absolue ;* ce n'est autre chose que la *chaleur* mise en liberté par la transformation... »

« *La chaleur totale*(2) *dégagée par une action chimique est donc une mesure du travail développé dans l'ensemble du phénomène.* »

La somme algébrique des quantités de chaleur mises en jeu dans une transformation, somme où les quantités de chaleur dégagées sont comptées positivement et où les quantités de chaleur absorbées sont comptées négativement, reçoit de M. Thomsen le nom de *tonalité thermique.*

« Concevons(3) que le potentiel W des forces chimiques d'une substance décroisse de W à $\frac{W}{\infty}$; que toute la chaleur dégagée par là soit évaluée en unités de chaleur et rapportée pour une masse de la substance égale à l'équivalent ; nous obtenons une expression de la grandeur du potentiel chimique de l'équivalent. Nous nommerons cette quantité *l'équivalent thermodynamique* de la substance. »

(1) J. Thomsen, loc. cit., p. 349.
(2) J. Thomsen, loc. cit., p. 350.
(3) J. Thomsen, loc. cit., p. 350.

« *La grandeur de la tonalité thermique*[1] *dans la formation d'une combinaison est la différence entre la somme des équivalents thermodynamiques des parties qui la composent et l'équivalent thermodynamique de la combinaison.* »

« La chaleur résultante[2] est toujours la même que l'on produise la combinaison, à partir de ses éléments, successivement ou en une seule fois. »

---

(1) J. Thomsen, loc. cit., p. 551.
(2) J. Thomsen, loc. cit., p. 556.

CHAPITRE IV.

Le principe du travail maximum.

I.

Dans l'ancienne physique, toute transformation qui se produit dans les sens suivant lequel agissent certaines forces moléculaires entraîne un dégagement de chaleur; toute transformation dont l'effet se produit en sens contraire des forces moléculaires entraîne une absorption de chaleur.

Partis d'une conception bien différente des lois de la chaleur, Clausius et M. Thomsen parviennent à une conclusion semblable à celle qu'avaient admise les chimistes contemporains de Berthollet : tout groupe de forces moléculaires dont les tendances sont satisfaites dans une transformation produit, durant cette transformation, un travail positif, et, partant, un dégagement de chaleur; tout groupe de forces moléculaires dont les tendances sont contrariées dans une transformation produit, durant cette transformation, un travail négatif, et, partant une absorption de chaleur.

Mais, aux anciennes affirmations touchant la loi qui relie l'affinité et la chaleur, la théorie de Clausius et de M. Thomsen en ajoute une nouvelle. Pour Berthollet, pour les chimistes de son époque, le *signe* de la chaleur mise en jeu dépend du *sens* des effets produits par les forces moléculaires; mais on ne connaît à priori aucune relation entre la *grandeur* de l'effet

produit et la *grandeur* du phénomène thermique; les affinités les plus puissantes ne sont pas forcément celles qui provoquent le plus grand dégagement de chaleur.

Au contraire, d'après la théorie de Clausius et de M. Thomsen, une *relation quantitative* très simple existe entre l'effet produit par les forces moléculaires et la quantité de chaleur dégagée pendant la production de cet effet. La quantité de chaleur dégagée est proportionnelle au travail produit par les forces moléculaires; elle le *mesure*.

Cette proposition semble confirmer, en les précisant, les idées que les chimistes avaient conçues sur les relations qui existent entre la chaleur et l'action chimique; en réalité, elles vont les renverser, et, sur leurs ruines, édifier un système nouveau.

Berthollet (1) nous a enseigné que « puisqu'il est très vraisemblable que l'affinité ne diffère pas dans son origine de l'attraction générale, elle doit être également soumise aux lois que la mécanique a déterminées pour les phénomènes dus à l'action de la masse ». Or que nous enseigne la mécanique générale?

Prenons un système soumis à certaines forces; il est en repos dans un certain état 1; peut-il, de cet état, passer par une certaine modification à un autre état 2? Calculons le travail que produiraient, dans cette modification, les forces appliquées au système; si ce travail est négatif, la modification sera assurément impossible; elle ne pourra se produire que si ce travail est positif.

Comment reconnaîtrons nous si un certain état d'un système est un état d'équilibre? Nous considérerons, les unes après les autres, toutes les modifications infiniment petites par lesquelles on pourrait concevoir que le système sorte de cet état; pour chacune de ces modifications *virtuelles*, nous calculerons le travail effectué par les forces appliquées au système; si, pour toutes les modifications virtuelles, ce travail est nul ou négatif, l'état considéré est un état d'équilibre. C'est le célèbre *principe des vitesses virtuelles*, entrevu par Galilée, Descartes et Pascal, énoncé pour la première fois sous sa forme générale par

(1) Berthollet, *Éléments de Statique Chimique*, t. I, p. 2.

Bernoulli, et devenu, depuis Lagrange, le fondement de la Statique.

Ces principes prennent une forme encore plus simple lorsque les forces qui agissent sur le système admettent un potentiel. Si nous nous souvenons que le travail effectué par les forces, durant une modification du système, est égal à la diminution que le potentiel éprouve durant cette modification, nous voyons que les énoncés précédents sont équivalents à ceux ci :

Une modification qui prend le système sans vitesse initiale n'est possible que si elle correspond à une diminution du potentiel; en sorte que le système ne pourra, sans vitesse initiale, passer de l'état 1 à l'état 2, à moins que le potentiel n'ait une plus grande valeur dans l'état 1 que dans l'état 2.

Si toutes les modifications virtuelles que l'on peut imposer à un système à partir d'un certain état font croître le potentiel ou le laissent constant, cet état est un état d'équilibre.

Cette dernière proposition est complétée par celle-ci, que Lagrange a énoncée et que Lejeune-Dirichlet a démontrée en toute rigueur :

Si, dans un état donné d'un système, le potentiel des forces qui agissent sur ce système est *minimum*, cet état est, pour le système, un état d'équilibre *stable*.

Dans toutes ces propositions, les forces qui agissent sur un système ne s'introduisent que par le travail qu'elles produisent. Dès lors l'application de ces théorèmes à la mécanique chimique est immédiate, si nous adoptons la théorie de Clausius et de M. Thomsen; car cette théorie nous fournit un moyen de mesurer le travail développé dans une réaction chimique par les forces qui déterminent cette réaction.

A une température donnée, le système peut-il éprouver une réaction qui le fasse passer de l'état 1 à l'état 2? Il faut pour cela que le travail que toutes les forces auxquelles le système est soumis produisent dans cette réaction soit un travail positif. Or, le travail des forces intérieures au système a pour valeur, d'après Clausius et M. Thomsen,

$$\mathfrak{T}_i = E(U_1 - U_2),$$

$(U_1 - U_2)$ étant la diminution de l'énergie interne. Il faut donc que l'on ait

$$E (U_1 - U_2) + \mathfrak{T}_e > 0.$$

Si la force vive du système est nulle ou négligeable au début comme à la fin de la modification, cette inégalité, comparée à l'égalité (2) (Chapitre II), deviendra

$$EQ > 0.$$

Ainsi, la réaction n'est possible que si la quantité Q est positive ; si nous nous rappelons que, d'après nos conventions, une quantité de chaleur positive est une quantité de chaleur dégagée, nous voyons que le résultat obtenu peut s'énoncer ainsi :

Pour qu'une réaction chimique puisse se produire à une température déterminée, il faut qu'elle entraîne un dégagement de chaleur.

Si nous appliquons des considérations analogues au principe des vitesses virtuelles, nous voyons sans aucune peine que celui-ci nous donne la proposition suivante :

Prenons un système dans un certain état chimique; si toute réaction virtuelle, produite à partir de cet état, entraîne un phénomène thermique nul ou une absorption de chaleur, le système est en équilibre chimique.

Les actions moléculaires qui s'exercent dans le système admettent un potentiel W. Ce potentiel ne diffère du produit EU de l'énergie interne et de l'équivalent mécanique de la chaleur que par le terme EH, qui ne varie pas lorsque la température ne varie pas. Or, le potentiel d'un système de forces ne figure jamais dans les formules que par ses variations ; en sorte qu'en ajoutant une constante au potentiel d'un système de forces, on obtient une nouvelle quantité qui peut encore être prise comme potentiel de ce système de forces. Ainsi, on peut dire que les actions moléculaires d'un système admettent pour potentiel, à une température donnée, la quantité EU.

Si les forces extérieures appliquées au système admettent un potentiel Ω, ou bien encore si l'on peut négliger le travail qu'elles

produisent, ce qui revient à leur attribuer un potentiel nul, l'ensemble des forces appliquées au système admettra pour potentiel à une température donnée la quantité

$$(1) \qquad \Phi = EU + \Omega.$$

Appliquons à ce potentiel le théorème général de mécanique que nous avons énoncé tout à l'heure et nous pourrons dire que : *la stabilité de l'équilibre d'un système chimique est assurée si la quantité Φ, définie par l'égalité* (1), *a la plus petite valeur qu'elle puisse prendre à la température considérée.*

A cet énoncé algébrique, qui définit l'état d'équilibre stable d'un système chimique à une température donnée, on peut substituer un autre énoncé dont la signification physique soit plus évidente.

Prenons, à une température donnée, un certain état initial bien déterminé du système, état que nous désignerons par l'indice 1. Quelle est la quantité de chaleur que le système dégagera pour passer, sans changement de température, de cet état 1 à un autre état 2 ?

Cette quantité de chaleur Q sera déterminée par l'égalité [Chapitre II, égalité (2)]

$$EQ = E(U_1 - U_2) + \mathfrak{T}_e.$$

Or, le travail $\mathfrak{T}_e$ des forces extérieures est lié au potentiel de ces forces par la relation

$$\mathfrak{T}_e = \Omega_1 - \Omega_2.$$

On aura donc

$$EQ = EU_1 + \Omega_1 - EU_2 - \Omega_2 = \Phi_1 - \Phi_2.$$

L'état 1 est donné, en sorte qu'il en est de même de Φ_1; la quantité Q aura donc la plus grande valeur possible lorsque Φ_2 sera minimum, c'est à dire lorsque l'état 2 sera l'état d'équilibre stable dont nous venons de parler. Ainsi cet état peut être caractérisé de la manière suivante :

A une température déterminée, prenez un état déterminé 1 du système; parmi tous les autres états que le système peut prendre à la même température, cherchez celui dont la formation, à

partir de l'état 1, entraîne le plus fort dégagement de chaleur; c'est l'état stable du système.

II.

On le voit, les idées de Clausius et de M. Thomsen, conduisent immédiatement à énoncer les lois de la mécanique chimique d'une manière aussi simple que générale. A quel point ces lois diffèrent profondément de celles qui étaient universellement admises par les anciens chimistes, il est à la fois facile et intéressant de le constater.

Pour les anciens chimistes, tout dégagement de chaleur est corrélatif d'un rapprochement entre les molécules, d'une combinaison ; toute absorption de chaleur est corrélative d'une séparation des molécules, d'une décomposition; *en soi, toute combinaison est exothermique, toute décomposition est endothermique.*

Sans doute, certaines décompositions, celle du protoxyde d'azote par exemple, dégagent de la chaleur; mais ce n'est là qu'une apparence; la décomposition du protoxyde d'azote est, comme toutes les décompositions chimiques, un acte contraire aux tendances des affinités chimiques, et, par conséquent, un acte qui absorbe de la chaleur; mais cette modification est suivie d'une transformation de l'oxygène, et cette transformation, conforme aux affinités chimiques, entraîne un dégagement de chaleur qui masque l'absorption précédente.

Pour M. Thomsen, il en est tout autrement; une combinaison peut être endothermique et une décomposition peut être exothermique; au point de vue de la mécanique chimique, ces deux sortes de phénomènes : combinaison, décomposition, ne s'opposent plus l'une à l'autre ; pour énoncer les lois de la thermochimie, il est inutile de les distinguer ; ces lois portent d'une manière entièrement générale sur la *réaction chimique*, sur la *transformation chimique*, ces mots désignant aussi bien une combinaison qu'une décomposition ou qu'une double décomposition.

Mais les deux notions qui continuent à s'opposer l'une à l'autre, ce sont celles de *réaction exothermique* et de *réaction endothermique*. D'après la théorie de M. Thomsen, la première est la seule qui puisse se produire d'elle même, sans l'aide d'une action étrangère ; la seconde ne peut se produire spontanément, directement; elle est une réaction que l'on ne peut obtenir qu'à l'aide d'actions étrangères au système.

En même temps que la théorie de M. Thomsen transforme profondément les idées admises jusque là sur les relations entre l'action chimique et la chaleur qu'elle met en jeu, elle semble justifier l'une des prévisions de Berthollet. Berthollet avait dit : « Puisqu'il est très vraisemblable que l'affinité ne diffère pas dans son origine de l'attraction générale, elle doit être également soumise aux lois que la mécanique a déterminées pour les phénomènes dus à l'action de la masse, et il estnaturel de penser que plus les principes auxquels parviendra la théorie chimique auront de généralité, plus ils auront d'analogie avec ceux de la mécanique; mais ce n'est que par la voie de l'observation qu'ils doivent atteindre à ce degré que déjà l'on peut indiquer. » Or, la théorie de M. Thomsen énonce les lois de la mécanique chimique sous une forme de tout point semblable à quelques unes des propositions fondamentales de la mécanique rationnelle.

III.

La théorie que nous venons d'exposer, M. Julius Thomsen l'a énoncée dès 1854, avec concision, mais avec une grande netteté. Citons quelques passages saillants de son mémoire(1).

« L'affinité de deux corps se manifeste par le pouvoir qu'ils ont de se combiner directement; *lorsque la combinaison se produit, il se dégage une quantité de chaleur proportionnelle à l'affinité des deux corps.* »

---

(1) Julius Thomsen, *Die Grundzüge eines thermo-chemischen Systems*, Poggendorff's Annalen, XCII, p. 54 (1854).

« Si au contraire deux corps n'ont l'un pour l'autre aucune affinité ou plutôt une répulsion, il ne peut plus se produire entre eux de combinaison directe. Pour les combiner, il faut employer un travail(1) dont la grandeur égale celui de leur répulsion mutuelle. Si l'on a formé une pareille combinaison indirectement, elle sera facilement et directement décomposable ; elle ressemblera au cône en équilibre sur sa pointe, qui *tombe* au moindre choc. *La décomposition est accompagnée de la production d'un travail dont la grandeur est égale à celle du travail qui devient latent dans la combinaison.* »

« Une combinaison peut être détruite par un autre corps, simple ou composé; dans ce cas, de nouvelles combinaisons peuvent se former; ou bien les corps précédemment combinés peuvent céder leur place à d'autres; dans tous les cas, ces phénomènes sont réglés de manière à satisfaire les affinités les plus énergiques; car nous l'avons déjà dit, la chimie est régie par la loi des plus forts; les affinités les plus fortes sont toujours celles qui l'emportent. »

« Le travail nécessaire pour vaincre les affinités les plus faibles est inférieur au travail que développent les plus fortes affinités en satisfaisant leurs tendances; donc, lorsqu'une réaction se produit, il y a production de travail. »

« Comme, dans les circonstances habituelles, le travail chimique se manifeste sous forme de chaleur, il résulte de ce qui précède que *toute réaction chimique de cette espèce est accompagnée d'un dégagement de chaleur.* »

« Si nous réunissons cette proposition avec la précédente, nous arrivons à cette conséquence générale :

« *Toute action, simple ou composée, de nature purement chimique, est accompagnée par un dégagement de chaleur.* »

« Ainsi, en chimie comme en mécanique, une modification d'un système de corps n'est possible que si la somme de tous les

---

(1) Nous continuons à traduire *Kraft* par travail, comme nous l'avons fait au chapitre précédent.

moments statiques relatifs à la modification considérée est positive. »

« Mais l'affinité n'est pas une quantité constante; elle varie avec la température. Nous ne connaissons pas la variation que l'affinité éprouve par un changement de température, ou du moins nous ne savons pas l'exprimer en nombres. »

« Si donc nous voulons soumettre la théorie au contrôle de l'expérience, il est nécessaire de considérer seulement les phénomènes qui se produisent de telle sorte que les deux températures limites soient égales. »

Ce dernier passage, où M. Thomsen marque avec tant de précision que la théorie suppose essentiellement toutes les réactions accomplies à température constante, n'est pas un des moins frappants de son exposé.

IV.

En 1865, M. Berthelot entreprenait, dans les Annales de Chimie et de Physique, la publication d'une longue suite de mémoires sur la thermochimie.

Le premier de ces mémoires(1) est, d'après M. Berthelot(2), le « *résumé des principes généraux relatifs à la chaleur dégagée dans les actions chimiques.* »

Ce mémoire débute par un exposé du principe de l'équivalence de la chaleur et du travail; puis M. Berthelot ajoute(3) :

« De là, résulte ce théorème général de thermochimie :

« Etant donné un système de corps simples ou composés, pris dans des conditions déterminées, si ce système éprouve des changements physiques ou chimiques, capables de l'amener à un nouvel état, sans donner lieu à aucun effet mécanique

---

(1) Marcelin Berthelot, *Recherches de Thermochimie*, 1er *Mémoire : sur la chaleur dégagée dans les réactions chimiques* (Annales de Chimie et de Physique, 4e série, t. VI, p. 292, 1865).

(2) M. Berthelot, loc. cit., p. 292.

(3) M. Berthelot, loc. cit., p. 294.

extérieur au système, la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par l'effet de ces changements d'état dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du système. Elle est la même quelle que soit la nature ou la suite des états intermédiaires. »

« C'est ce que j'appellerai le *principe de l'équivalence calorifique des transformations chimiques.* »

« Nous venons de déduire ce principe à *priori*, en supposant qu'il y a équivalence entre les quantités de chaleur et le travail moléculaire des réactions chimiques. Mais le même principe peut aussi être regardé comme le résumé des expériences qui ont été faites jusqu'à ce jour en thermochimie. En effet, les conséquences auxquelles il conduit ont été vérifiées si souvent et de tant de manières que l'on ne saurait élever de doute vraisemblable sur la légitimité de ce principe. »

« Réciproquement, on peut donc regarder comme démontrée expérimentalement la supposition dont nous sommes partis : *entre les quantités de chaleur dégagées ou absorbées dans une transformation chimique et la somme de travaux moléculaires nécessaires pour produire la transformation inverse, il y a équivalence.* »

Remarquons, incidemment, que l'idée exprimée dans cette dernière phrase n'est pas exacte; ce qui est démontré expérimentalement, c'est l'exactitude de la relation

$$EQ = \mathcal{T}_e + E(U_1 - U_2),$$

où $(U_1 - U_2)$ représente la variation d'un *certaine* fonction de l'état de système; mais ce que l'expérience ne vérifie pas, c'est que la quantité $E(U_1 - U_2)$ soit le travail effectué par certaines actions moléculaires s'exerçant entre les diverses parties du système.

Cette réserve faite, revenons au mémoire de M. Berthelot. Il nous montre qu'en 1865, M. Berthelot admet l'exactitude, dans le domaine de la chimie, des idées que Clausius avait formulées d'une manière générale en 1850.

Mais, dans ce même mémoire, M. Berthelot ne fait encore aucune tentative pour relier le sens dans lequel une action

chimique se produit au signe de l'action thermique qu'elle engendre. Cette relation, ce *troisième principe de la thermochimie*, non seulement il n'en est pas dit un seul mot dans le premier mémoire consacré par M. Berthelot à « résumer les principes généraux relatifs à la chaleur dégagée dans les réactions chimiques », mais encore, dans les mémoires publiés en 1865 à la suite de celui-là, c'est seulement à l'état de tendance que nous entrevoyons ce principe, sans en trouver nulle part un énoncé précis et général.

Prenons, par exemple, le deuxième mémoire de M. Berthelot(1). Une partie importante de ce mémoire est consacrée à établir une proposition tout à fait conforme aux idées de Berthollet, à savoir : que, lorsque les forces de cohésion qui agissent entre les diverses molécules d'un même corps transforment ce corps en un isomère plus stable il y a, en général, dégagement de chaleur.

« On voit par ces exemples, dit M. Berthelot en concluant cette étude(2), comment les quantités de chaleur développées dans la transformation des corps isomères, se rattachent aux notions les plus générales de la mécanique chimique. En effet, on a observé un dégagement de chaleur dans l'étude des corps isomères :

« 1° Lorsque plusieurs molécules identiques se réunissent pour former une molécule plus compliquée (polymérie);

« 2° Lorsqu'un composé incomplet se change en un autre composé moins incomplet, c'est à dire dans lequel la capacité de saturation diminue (kénomérie) ;

« 3° Lorsqu'un composé secondaire se transforme en un composé unitaire (métamérie) ;

« 4° Enfin lorsqu'un composé donné se change en un corps isomère, dans lequel la combinaison est plus intime et la stabilité relative plus grande (métamérie ou isomérie proprement dite).

« Dans presque tous les cas, ces dégagements de chaleur sont

---

(1). M. Berthelot, *Recherches de Thermochimie, Deuxième Mémoire: Sur les quantités de chaleur dégagées dans la formation des composés organiques* (Annales de Chimie et de Physique, 4e série, t. VI, p. 329, 1865).

(2) M. Berthelot, loc. cit., p. 358.

accompagnés par un accroissement de densité et par une élévation du point d'ébullition. »

Et M. Berthelot ajoute : « Voilà des relations de la plus haute importance dans la mécanique moléculaire. Ce n'est guère que par l'étude des corps isomères qu'on peut les définir avec certitude; mais il est évident qu'elles sont applicables en général à la comparaison de toutes les combinaisons chimiques les unes avec les autres. »

En effet, dans ce même mémoire nous trouvons quelques applications des mêmes idées à d'autres phénomènes chimiques. « Ce contraste, dit M. Berthelot[1], entre la chaleur dégagée dans les oxydations opérées par l'acide azotique et les oxydations opérées par l'acide azoteux, répond à l'inégale faculté d'oxydation qui se manifeste dans la réaction de ces deux acides. L'acide azoteux oxyde plus facilement les corps, probablement parce qu'il est moins stable, étant formé au moyen du bioxyde d'azote avec absorption de chaleur; tandis que l'acide azotique est formé au moyen de ce même bioxyde avec dégagement de chaleur. »

Puis, plus loin[2], à propos de la formation des éthers mixtes, qui est accompagnée d'une absorption de chaleur : « Ces caractères thermochimiques s'accordent fort bien avec les conditions dans lesquelles les éthers mixtes prennent naissance. On sait, en effet, que, pour les obtenir, il faut avoir recours à une double décomposition. Or, dans cette circonstance, en même temps que l'éther mixte, il se produit un composé minéral complémentaire ; la formation de ce dernier composé, envisagée indépendamment de l'autre phénomène, répond à un dégagement de chaleur. C'est évidemment cette réaction simultanée qui produit le travail nécessaire à la formation des éthers mixtes. J'attache une grande importance à cette notion générale. » Et M. Berthelot renvoie à un passage de ses *Leçons sur les méthodes générales de synthèse*[3], où la même idée avait été développée par lui l'année précédente.

---

(1) M. Berthelot, loc. cit., p. 339.
(2) M. Berthelot, loc. cit., p. 426.
(3) M. Berthelot, *Leçons sur les méthodes générales de synthèse*, p. 403. Paris, 1864.

Mais à côté de ces passages, où l'on voit percer l'idée du troisième principe de la thermochimie, on en trouve, dans le même mémoire, un grand nombre d'autres qui semblent prouver que ce principe n'avait pas alors, dans l'esprit de M. Berthelot, le degré de rigueur et de généralité qu'il a acquis depuis. Citons, en particulier, le passage suivant(1) ; il montre que M. Berthelot, n'attribuait point, à cette époque, aux composés exothermiques et aux composés endothermiques tous les caractères distinctifs qu'il leur a attribués plus tard :

« Dans la décomposition d'un corps quelconque, soumis à une élévation graduelle de température, deux cas peuvent se présenter, entre plusieurs autres :

« 1° Tantôt la décomposition d'abord graduelle, s'accélère brusquement vers la fin et se termine avec détonation ;

« 2° Tantôt, au contraire, la décomposition a lieu d'une manière régulière, et la température reste sensiblement constante pendant toute sa durée.

« Or les décompositions régulières sont, en général, celles qui ont lieu avec absorption de chaleur; au contraire les décompositions explosives répondent nécessairement à un dégagement de chaleur. »

M. Berthelot montre en outre que la formation de l'acide formique par l'action de l'oxyde de carbone sur les alcalis(2); des éthers par l'action des acides sur les alcools(3) sont des phénomènes qui se produisent avec *absorption* de chaleur ; il ajoute(4): « Leur existence constante tend à établir qu'il y a travail négatif, c'est à dire *absorption de chaleur*, lors de la transformation du système initial: alcool et acide, dans le système final : éther et eau, pris sous sa forme actuelle. Ce travail négatif aurait lieu, comme pour la formation de l'acide formique au moyen de l'oxyde de carbone et de la potasse, dans le cas d'une réaction

---

(1) M. Berthelot, *Recherches de Thermochimie. 2e Mémoire, etc...* (Annales de Chimie et de Physique, 4e série, t. VI, p. 437, 1865).

(2) M. Berthelot, loc. cit., p. 404.

(3) M. Berthelot, loc. cit., p. 417.

(4) M. Berthelot, loc. cit., p. 418.

directe, effectuée à la température ordinaire et avec le concours du temps. »

« Le travail négatif que l'on observe dans la formation des éthers doit-il être attribué à la combinaison atomique, ou bien aux changements physiques qui surviennent dans l'état d'agrégation des molécules? Pour décider complètement cette question, il faudrait opérer sur les corps réduits à l'état gazeux parfait. Mais, dans l'état présent de nos connaissances, la seconde opinion me paraît la plus vraisemblable. »

Ces citations montrent combien, en 1865, M. Berthelot était loin de donner au troisième principe de la thermochimie une forme catégorique; combien ses idées sur ce point étaient peu éloignées encore de celles de Berthollet.

Franchissons quelques années et arrivons à 1869.

A ce moment, M. Berthelot publie dans les Annales de Chimie et de Physique un mémoire nouveau (1), où ses idées sur le dégagement de chaleur qui accompagne les réactions chimiques prennent une plus grande netteté. Dans ce mémoire, M. Berthelot présente les considérations suivantes comme l'énoncé d'un principe général applicable à toute réaction chimique :

« Je crois que l'on peut formuler ce principe général : toute action chimique, capable de donner lieu à un dégagement notable de chaleur, se produit nécessairement et d'une manière directe, pourvu qu'elle satisfasse aux conditions suivantes, dont la première seule est fondamentale :

« 1° La réaction est comprise parmi celles qui atteignent leur limite dans un temps très court, à partir de leur commencement..... »

« Aussi le nouveau principe ne s'applique-t-il pas aux réactions limitées qui s'exercent dans les systèmes homogènes..... »

« 2° La réaction est comprise dans la classe de celles qui com-

---

(1) M. Berthelot, *Nouvelles recherches de Thermochimie. Première partie : Réactions endothermiques et exothermiques. Douzième Mémoire : Sur un principe général qui préside aux réactions chimiques* (Annales de Chimie et de Physique, 4e série, t. XVIII, p. 103, 1869).

mencent d'elles mêmes, à la température initiale des expériences..... Cependant, les réactions ainsi exclues par notre seconde condition s'opèrent conformément au principe, dès qu'elles ont été amenées à commencer, sous l'influence d'une élévation de température ou autrement. »

Cet énoncé a plus de précision et de généralité plus grande que ceux auxquels M. Berthelot s'était arrêté dans ses mémoires antérieurs. Toutefois bien des restrictions sont encore apportées au nouveau principe; bien des précautions sont recommandées pour que son application soit légitime. En somme, les idées de M. Berthelot sont encore très voisines de celles qu'exprimait ce passage de Berthollet : « Lorsqu'il se forme une combinaison énergique, on voit toujours une chaleur plus ou moins considérable accompagner l'acte de la combinaison. Mais l'on tomberait dans une erreur si l'on prétendait que la combinaison produit constamment de la chaleur. » Pour exprimer la pensée de M. Berthelot, il faudrait simplement, dans ce passage, remplacer le mot *combinaison* par le mot *réaction*.

C'est seulement en 1873 (1) que M. Berthelot donna au troisième principe de la thermochimie la forme sous laquelle il l'a constamment énoncé depuis :

« Tout changement chimique, accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère, tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur. »

C'est à cette forme d'énoncé que M. Berthelot a donné le nom de *Principe du Travail Maximum*.

V.

Dans les divers mémoires que nous venons de citer, M. Berthelot ne citait pas le nom de M. Thomsen; il n'attribuait au savant Danois aucune part dans la découverte des principes de

---

(1) M. Berthelot, *Sur la statique des dissolutions salines* (Bulletin de la Société Chimique de Paris, t. XIX, p. 160, 1873).

la thermochimie. En 1873, M. Thomsen publia une réclamation (1) très vive, dans laquelle il refusait de reconnaître M. Berthelot comme l'inventeur du troisième principe de la thermochimie; il revendiquait la priorité de cette invention pour lui-même, qui avait énoncé en 1854 la loi suivante :

« Toute action simple ou composée, de nature purement chimique, est accompagnée d'un dégagement de chaleur. »

M. Berthelot répondit (2) à cette réclamation; extrayons les principaux passages de sa réponse :

« J'aborde immédiatement la réclamation précédente; elle est fondée sur l'énoncé suivant :

« Toute action, simple ou composée, de nature purement chimique, est accompagnée d'un dégagement de chaleur. »

« Je ne sais si je me trompe, mais cet énoncé ne me paraît ni original, ni fondé sur la nature des phénomènes, ni identique avec les principes que j'ai proposés. »

« Qu'il soit original, c'est ce qu'il me paraît difficile d'admettre ; car c'est une vérité banale dans la science, depuis un siècle, que l'action chimique, en général, dégage de la chaleur. »

« Mais ce dégagement n'a pas toujours lieu et il peut même se produire une absorption de chaleur dans des réactions purement chimiques, c'est-à-dire dans des réactions où n'intervient aucun changement d'état physique, ni aucune décomposition due à la simple influence d'une élévation de température. Telles sont les réactions de l'acide chlorhydrique ou azotique étendus...... »

« Tout changement, ai-je écrit, accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère, tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur. »

« Ce principe se distingue de celui de M. Thomsen : d'abord, parce qu'il met à part l'action propre du dissolvant et les équi-

---

(1) J. Thomsen, *Eine Prioritätsfrage bezüglich einiger Grundsätze der Thermochemie* (Sitzungsberichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, t. VI, p. 423, 1873).

(2) M. Berthelot, *Sur une réclamation de priorité élevée par M. J. Thomsen relativement aux principes de la Thermochimie* (Bulletin de la Société Chimique de Paris, t. XIX, p. 485, 1873).

libres qu'elle détermine, ainsi que je l'ai expliqué avec détail; ensuite, parce qu'il désigne, entre plusieurs actions susceptibles de dégager de la chaleur, celle qui doit se produire de préférence : tandis que le principe de M. Thomsen est satisfait indifféremment par toutes ces actions. »

« Mon autre principe se distingue également parce qu'il ne se borne pas à signaler que l'action chimique doit être accompagnée d'un dégagement de chaleur sans nous faire savoir si elle a réellement lieu, tandis que l'objet exprès de mon second principe est de faire prévoir les cas où l'action se produit d'une manière nécessaire. »

« Ces deux principes ne sont donc identiques avec celui de M. Thomsen, ni par leur énoncé, ni par leurs conséquences. »

Quelques réflexions au sujet de cette réponse de M. Berthelot :

1° D'après M. Berthelot, le principe de M. Thomsen n'est pas original; pour appuyer son dire, M. Berthelot rapproche ce principe de celui qu'énonçaient les anciens chimistes. Rappelons ce que nous avons dit au § II du présent chapitre; le principe des anciens chimistes consiste à affirmer que toute réaction exothermique est une combinaison, toute réaction endothermique une décomposition ; le principe de M. Thomsen consiste à affirmer que toute réaction (combinaison ou décomposition) exothermique est une réaction directe; que toute réaction endothermique est une réaction indirecte. Ces deux principes sont radicalement différents.

2° M. Berthelot marque une première différence entre son second énoncé et celui de M. Thomsen ; l'énoncé de M. Thomsen affirme que les réactions exothermiques sont seules possibles ; l'énoncé de M. Berthelot affirme en outre qu'elles sont nécessaires. Or M. Thomsen ne regarde-t-il pas le dégagement de chaleur dans une réaction comme entraînant la nécessité de cette réaction ? Examinons le contexte de son principe; nous y lisons : « la chimie est régie par la loi des plus forts ; les affinités les plus fortes sont toujours celles qui l'emportent. » Ces phrases, je pense, entraînent l'idée de nécessité.

3° M. Berthelot insiste sur ce fait que, parmi plusieurs réactions

exothermiques dont un système est susceptible, le principe du travail maximum marque quelle est celle qui se produira, tandis que toutes ces réactions sont également possibles d'après le principe de M. Thomsen. Mais ces deux principes de M. Thomsen :

L'énergie d'affinités qui tendent à produire une réaction est mesurée par la quantité de chaleur que cette réaction dégage ;

Les affinités les plus énergiques sont toujours celles qui l'emportent, ne conduisent-ils pas, en toute circonstance, au même résultat que le principe du travail maximum ?

4° M. Berthelot déclare que le principe de M. Thomsen est contredit par l'expérience ; certaines réactions purement chimiques, accomplies sans l'intervention d'aucune énergie étrangère, absorbent de la chaleur. Mais ces réactions là satisfont-elles au principe du travail maximum ? Concourent-elles à réaliser le corps ou le système de corps dont la formation dégage le plus de chaleur ?

VI.

En 1875, M. Berthelot publie une série de mémoires sur la thermochimie[1]. Le premier de ces mémoires[2] débute ainsi :

« La thermochimie repose sur trois principes fondamentaux qui sont les suivants :

« I. *Principe des travaux moléculaires.* — La quantité de chaleur dégagée dans une réaction quelconque mesure la somme des travaux physiques et chimiques accomplis dans cette réaction. »

« II. *Principe de l'équivalence calorifique des transformations chimiques.* — Si un système de corps simples ou composés, pris dans des conditions déterminées, éprouve des changements physiques ou chimiques capables de l'amener à un nouve

(1) M. Berthelot, *Sur les principes généraux de la Thermochimie* (Annales de Chimie et de Physique, 5e série, t. IV, p. 1, 1875).

(2) M. Berthelot, *Sur les principes généraux de la Thermochimie. Premier Mémoire : Introduction* (Annales de Chimie et de Physique 5e série, t. IV, p. 1, 1875).

état, sans donner lieu à aucun effet extérieur au système, la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par l'effet de ces changements dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du système; elle est la même, quelles que soient la nature et la suite de ses états intermédiaires..... »

« III. *Principe du travail maximum.* — Tout changement chimique, accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère, tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur. »

Le cinquième mémoire de la série dont nous parlons est consacré à l'étude spéciale du principe du travail maximum. Après avoir rappelé l'énoncé de ce principe, M. Berthelot(1) ajoute :

« On peut concevoir la nécessité de ce principe en observant que le système qui a dégagé le plus de chaleur possible ne possède plus en lui même l'énergie nécessaire pour accomplir une nouvelle transformation. Tout changement nouveau exige un travail, qui ne peut être accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère. Au contraire, un système susceptible de dégager encore de la chaleur par un nouveau changement possède l'énergie nécessaire pour accomplir ce changement, sans aucune intervention auxiliaire. C'est ainsi qu'un système de corps pesants tend vers une distribution telle que le centre de gravité soit le plus bas possible ; cependant, ils n'arriveront à cette distribution que si aucun obstacle étranger au système ne s'y oppose ; mais c'est là une comparaison et non une démonstration. »

Dans son traité sur la thermochimie, M. Berthelot reproduit à peu près textuellement ces propositions; il ajoute(2) seulement à la suite du principe du travail maximum : « Signalons encore l'énoncé suivant, qui se déduit du précédent, et qui est applicable à une foule de phénomènes :

---

(1) M. Berthelot, *Principes généraux de la Thermochimie. Cinquième Mémoire : Sur le troisième principe de la Thermochimie, ou principe du travail maximum* (Annales de Chimie et de Physique, 5e série, t. IV, p. 52, 1875).

(2) M. Berthelot, *Essai de Mécanique Chimique fondée sur la Thermochimie*, t. I, p. XXIX; Paris, 1879.

« Toute réaction chimique susceptible d'être accomplie sans le concours d'un travail préliminaire et en dehors de l'intervention d'une énergie étrangère à celle des corps présents dans le système, se produit nécessairement, si elle dégage de la chaleur. »

Ces diverses propositions fournissent l'énoncé net et complet du système thermochimique; il n'y manque que le nom de Julius Thomsen.

CHAPITRE V.

Les énergies étrangères.

I.

Nous venons d'exposer à grands traits l'histoire des efforts par lesquels les chimistes étaient parvenus à l'énoncé du troisième principe de la thermochimie; mais nous n'avons pas tracé ainsi l'histoire complète de ce principe; une seconde phase de cette histoire va maintenant solliciter notre attention. Le principe du travail maximum a rencontré dans l'expérience bien des contradictions. Comment les thermochimistes, et en particulier M. Berthelot, ont-ils repoussé les attaques que les faits lui portaient?

Ainsi, après avoir exposé la conquête du principe du travail maximum, il nous reste à en raconter la défense; cette étude va se borner, en réalité, au commentaire de ces mots : *sans l'intervention d'une énergie étrangère*, introduits par M. Berthelot dans l'énoncé de ce principe.

Si l'on se reporte aux idées de Berthollet, qui ont servi de point de départ à la découverte du troisième principe de la thermochimie, ce terme prend une signification très claire et très logique. D'après Berthollet, toutes les forces, tant intérieures qu'extérieures, qui agissent sur le système pendant qu'il subit une modification doivent accomplir un travail total positif. D'ailleurs, d'après l'hypothèse imaginée par Clausius et nommée par M. Berthelot *principe des travaux moléculaires*, ce travail a

pour mesure la chaleur dégagée dans la transformation. Celle-ci doit donc forcément être positive.

Mais de ce que le travail de *toutes* les forces qui déterminent une transformation doit être positif, il n'en résulte pas que le travail de l'un des groupes de forces qui entrent en jeu ne puisse pas être négatif ; il en résulte seulement que ce groupe de forces ne pourra jamais entrer seul en jeu ; il ne pourra entrer en jeu qu'avec l'aide d'un autre groupe de forces, ce dernier accomplissant un travail positif plus grand en valeur absolue que le travail négatif accompli par le premier. Ce dernier groupe constitue une *énergie étrangère.*

Citons quelques exemples :

1° L'eau, réagissant sur un éther mixte, le décompose partiellement en acide et en alcool avec dégagement de chaleur. Donc les forces qui agissent dans le système acide-alcool accompliraient un travail négatif s'il se formait dans ce système un éther mixte et de l'eau. Cette dernière réaction serait donc impossible si les forces en question agissaient seules. Mais elle pourra se produire dans un système plus complexe où agiront en même temps d'autres forces qui, lorsque les premières accompliront un travail négatif, accompliront, elles, un travail positif plus grand en valeur absolue. C'est ce qui arrive lorsque la réaction en question est accompagnée de la formation d'un sel minéral. La *réaction connexe*, qui rend la première possible, est la source d'énergie étrangère.

2° L'acide sulfurique étendu et la potasse dissoute se combinent avec dégagement de chaleur pour former une dissolution de sulfate de potasse. Les deux corps ne pourraient donc se séparer que par un travail négatif des forces qui agissent dans le système; par conséquent, ils demeureront unis si ces forces agissent seules. Mais ils pourront se séparer dans un système parcouru par un courant, si, dans ce système, les forces électriques accomplissent un travail positif supérieur en valeur absolue au travail négatif des actions chimiques. Le *courant* est ici une source d'énergie étrangère.

3° L'ozone se transforme en oxygène simple avec dégagement

de chaleur. L'oxygène ne peut donc se transformer spontanément en ozone. Mais cette transformation pourra se produire sous l'action d'une effluve effectuant un travail électrique positif supérieur en valeur absolue au travail négatif qu'effectuent les affinités dans la formation de l'ozone. L'*effluve* est une source d'énergie étrangère.

Voilà trois applications parfaitement logiques des idées sur lesquelles repose la thermochimie, trois emplois parfaitement légitimes de la notion d'énergie étrangère pour lever les difficultés que rencontre l'application du principe du travail maximum. Si des considérations de ce genre suffisaient à dissiper toutes les contradictions que ce principe trouve dans les faits d'expérience, ce principe devrait être admis.

II.

Mais il s'en faut que la notion d'énergie étrangère ait toujours été comprise dans un sens aussi parfaitement conforme aux idées sur lesquelles repose la doctrine thermochimique. Au contraire, pour résoudre les innombrables difficultés que l'expérience leur opposait, les thermochimistes ont peu à peu donné à cette notion d'énergie étrangère une extension qui, bien loin d'être justifiée par les idées dont ils étaient partis pour édifier leur système, est souvent en contradiction absolue avec ces idées.

Citons d'abord une application de la notion d'énergie étrangère, qui, pendant longtemps, aurait semblé fort logique. Nous voulons parler de l'application de cette notion à l'*étincelle électrique*. Comme le courant électrique, comme l'effluve, l'étincelle électrique détermine une foule de réactions en contradiction avec le troisième principe de la thermochimie : formation de composés endothermiques, destruction de composés exothermiques. Aussi M. Berthelot n'hésite-t-il pas(1) à regarder l'étincelle électrique comme une source d'énergie étrangère.

---

(1) M. Berthelot, *Principes généraux de la Thermochimie. Cinquième Mémoire : Sur le troisième principe de la Thermochimie ou principe du travail maximum* (Annales de Chimie et de Physique, 5e série, t. IV, p. 56, 1875).

Les travaux de H. Sainte-Claire Deville, en interprétant d'une manière nouvelle le rôle de l'étincelle électrique, rendent illégitime cette application de la notion d'énergie étrangère, et, du même coup, font de toutes les réactions produites par l'étincelle autant d'objections au principe du travail maximum.

Nous exposerons au prochain chapitre cette théorie de l'étincelle.

III.

Arrivons à une extension plus radicalement illogique de la notion d'énergie étrangère.

Il existe toute une catégorie de transformations chimiques parmi lesquelles se rencontrent fréquemment des réactions qui absorbent de la chaleur : ce sont les transformations qu'accompagnent des phénomènes de dissolution. Nous avons déjà vu que Berthollet avait examiné en détail ces réactions et était parvenu, sans aucune peine, à mettre l'absorption de chaleur qui les accompagne d'accord avec ses idées. Dans ces réactions, d'après Berthollet, il y a lutte entre des affinités peu énergiques et des forces de cohésion. Lorsque les affinités l'emportent sur les forces de cohésion, la victoire des premières entraîne un dégagement de chaleur ; la défaite des secondes détermine une absorption de chaleur. Mais, bien que les affinités l'emportent sur les forces de cohésion, il n'en résulte pas forcément, pour Berthollet, que le phénomène thermique qui accompagne l'action des premières soit plus grand en valeur absolue que le phénomène thermique produit par la mise en jeu des secondes. Le phénomène thermique résultant peut donc être, suivant les cas, ou une absorption ou un dégagement de chaleur.

Ainsi s'expliquent, par exemple, les propriétés des mélanges réfrigérants.

Pareille explication n'est plus acceptable pour ceux qui admettent le premier principe de la thermochimie. Le travail

qui accompagne l'action d'un groupe d'affinités a pour mesure le dégagement de chaleur qu'il produit. Dans tout phénomène, les affinités victorieuses dégagent plus de chaleur que les affinités vaincues n'en absorbent. Le phénomène thermique résultant est forcément un dégagement de chaleur.

Comment concilier cette proposition avec l'existence de réactions qui absorbent certainement de la chaleur, par exemple avec l'existence des mélanges réfrigérants ?

Dans un pareil phénomène, on fera deux parts des affinités qui entrent en jeu. On distinguera les affinités *chimiques* d'avec les affinités *physiques*. Pourvu que les premières déterminent un dégagement de chaleur, on déclarera que le principe du travail maximum est satisfait, lors même que les secondes détermineraient une absorption de chaleur assez grande pour masquer le dégagement de chaleur dû aux premières. Le principe du travail maximum ne porte que sur le jeu des affinités chimiques; il laisse de côté les affinités physiques, les forces de cohésion.

Si, par exemple, un sel, en se combinant avec la glace, produit du froid, on fera deux parts dans les forces qui entrent en jeu; les forces chimiques sont celles qui combinent le sel avec l'eau liquide et leur action produit de la chaleur; les forces physiques sont celles qui fondent la glace et leur action absorbe de la chaleur. Le principe du travail maximum ne prétend s'appliquer qu'aux premières; peu lui importe que les secondes agissent ou non en conformité avec lui; que l'absorption de chaleur qu'elles déterminent soit assez grand pour masquer le dégagement de chaleur dû aux premières.

D'ailleurs, n'est il pas évident que le troisième principe de la thermochimie ne peut s'appliquer aux phénomènes purement physiques ? La glace ne fond-elle pas, l'eau ne se vaporise-t-elle pas, un sel ne se dissout-il pas, bien que ces phénomènes absorbent de la chaleur ?

C'est pour éviter de semblables objections que M. Thomsen restreint son principe aux actions *purement chimiques*. « On

me fera peut être aussi cette objection, dit-il[1], que la plupart des sels se dissolvent dans l'eau avec absorption de chaleur. Mais je crois pouvoir admettre que ces phénomènes ne sont pas purement chimiques; je ne regarde comme chimiques que les actions où les substances se combinent en proportions définies, proportionnellement à leurs poids équivalents; et ce sont les seules actions que j'envisagerai pour soumettre la théorie au contrôle de l'expérience. »

M. Berthelot s'est exprimé à plusieurs reprises d'une manière analogue, par exemple dans le passage suivant[2] :

« *Pour qu'une double décomposition soit possible*, immédiatement et dans les circonstances ordinaires, *il faut que le résultat total des diverses réactions chimiques effectuées soit un dégagement de chaleur ou un phénomène équivalent*[3]. »

«..... Observons cependant que les phénomènes purement physiques et consécutifs à la combinaison, tels que la fusion ou la dissolution des solides, le mélange des liquides, la formation des gaz ou des vapeurs, donnent souvent lieu à une absorption de chaleur, de signe contraire au dégagement produit par la réaction chimique véritable. Dans certains cas, l'absorption de chaleur due aux phénomènes physiques l'emporte sur le dégagement de chaleur dû au phénomène chimique. C'est ce que l'on observe, par exemple, dans la réaction d'un acide étendu sur un bicarbonate dissous; le développement de l'acide carbonique gazeux absorbe une quantité de chaleur supérieure à la quantité dégagée dans la double décomposition. Même phénomène dans la réaction du chlorure de silicium sur l'alcool, par suite du

---

(1) J. Thomsen, *Die Grundzüge eines thermochemischen Systems.* (Poggendorff's Annalen, t. XCII, p. 36, 1854).

(2) M. Berthelot, *Nouvelles recherches de Thermochimie. Deuxième Mémoire : Sur les doubles décompositions* (Annales de Chimie et de Physique, 4e série, t. XVIII, p. 16, 1869).

(3) Rapprocher de ce passage, celui-ci, qui est de M. Thomsen : « Toute action, simple ou composée, de nature purement chimique, est accompagnée d'un dégagement de chaleur » et cette phrase de M. Berthelot : « Ces deux principes ne sont donc identiques avec celui de M. Thomsen ni par leur énoncé, ni par leurs conséquences. »

développement du gaz chlorhydrique, etc... Mais les cas de ce genre sont faciles à éclaircir; leur discussion montre, en général, que la signification thermique du phénomène chimique subsiste, pourvu que l'on tienne compte des phénomènes d'ordre physique. »

Berthollet s'était déjà élevé contre cette distinction des forces d'affinité en forces physiques et forces chimiques : « Ces deux forces, dit-il(1), produisent donc, selon leur rapport, différents résultats qui doivent être distingués, mais qu'il ne faut pas attribuer, avec quelques physiciens, à deux affinités dont ils ont regardé l'une comme chimique et l'autre comme dérivée des lois physiques. »

En effet, rien de plus contraire que cette distinction aux principes mêmes sur lesquels s'appuie la thermochimie.

La thermochimie admet que les molécules des corps qui composent un système sont soumises à des forces, les unes extérieures, les autres intérieures dérivées de l'attraction moléculaire; elle admet que ces forces sont soumises aux lois de la mécanique rationnelle, en sorte que pour qu'une modification virtuelle soit possible il faut qu'elle corresponde à un travail positif de *toutes* les forces qui agissent sur le système, que ces forces soient regardées comme d'origine physique ou d'origine chimique; elle admet que le travail de *toute* force, quelle qu'en soit la nature, entraîne un dégagement de chaleur qui lui est proportionnel.

Ces hypothèses étant admises, il est impossible de restreindre le troisième principe de la thermochimie seulement à une partie du phénomène thermique engendré dans le système.

D'ailleurs rien de plus arbitraire que cette distinction entre les forces physiques et les forces chimiques; elle est tellement arbitraire que presque tous les raisonnements fondés sur une semblable distinction pourraient être retournés en conservant une égale vraisemblance.

Supposons, par exemple, qu'un chimiste ait énoncé le principe suivant : *toute réaction chimique directe absorbe de la*

---

(1) Berthollet, *Essai de Statique Chimique*, t. I, p. 11.

chaleur; ou lui objectera que l'hydratation de certains sels solides dégage de la chaleur; pour répondre à cette objection, ne pourra-t-il pas raisonner ainsi : la combinaison du sel avec la glace est un phénomène chimique qui, conformément au principe, absorbe de la chaleur; mais ce phénomène chimique est précédé de la congélation de l'eau, phénomène physique qui produit un dégagement de chaleur capable de masquer l'absorption précédente ?

Si le raisonnement de ce chimiste n'est pas admissible, comment le raisonnement des thermochimistes le serait-il d'avantage ?

Or ce raisonnement est la seule réponse que puisse faire la thermochimie au démenti d'innombrables faits d'expérience; son insuffisance laisse à nu l'un des plus graves défauts de la théorie qu'il devait protéger.

Il nous reste à examiner une dernière extension, la moins logique de toutes, donnée par M. Berthelot au mot énergie étrangère. Mais avant de tracer le plan de ce dernier retranchement de la thermochimie, il nous faut conter l'attaque dont il était destiné à la défendre.

CHAPITRE VI.

La dissociation.

I.

L'union des idées des anciens chimistes sur l'affinité avec les idées nouvelles sur la thermodynamique a produit la thermochimie. Cette dernière était un premier pas vers la mécanique chimique; mais, pour parvenir au but il fallait, après ce premier pas, fournir encore une longue marche en avant. Aussi, ceux qui ont voulu s'arrêter après ce premier pas; ceux qui ont maintenu le système thermochimique comme le dernier mot de la science, ont-ils été obligés, pour garder leurs positions malgré les attaques que l'expérience ne cessait de diriger contre eux, d'entasser les distinctions arbitraires et les raisonnements illogiques.

Pendant que l'école thermochimique dont nous parlons s'épuisait dans ce stérile labeur, une autre école, par la discussion rigoureuse et désintéressée des données de l'observation, par l'invention d'ingénieuses expériences, posait les premiers fondements de la véritable mécanique chimique. A la tête de cette école était H. Sainte-Claire Deville. Déjà saluées comme d'importantes découvertes par ses contemporains, ses idées nous apparaissent avec tous les signes des divinations géniales, à nous qui, par les fruits, pouvons mieux juger l'arbre qu'il a planté.

Autour de Sainte-Claire Deville, collaborant à son œuvre, se

pressaient des chimistes illustres. Parmi eux, qu'il nous soit permis de citer avec l'émotion qu'inspire le souvenir d'un maître vénéré, celui qui, du premier jour au dernier, n'a cessé de le seconder : Henri Debray.

Chacune des grandes vérités conquises par l'école d'Henri Sainte-Claire Deville s'oppose à l'une des propositions fondamentales maintenues par l'école thermochimique, comme la négation s'oppose à l'affirmation.

La thermochimie affirme que toute réaction purement chimique, accomplie sans l'intervention d'aucune énergie étrangère, doit dégager de la chaleur ; qu'elle ne peut se produire si elle absorbe de la chaleur. Dès le début, cette règle de la thermochimie a rencontré quelques exceptions dans les phénomènes qui se produisent à la température ordinaire. Mais, ces phénomènes étaient tous accompagnés de transformations physiques qui servaient d'échappatoire à la thermochimie.

Sainte-Claire Deville prouve que si, au lieu de se borner à l'étude des phénomènes qui se produisent à la température ordinaire, on porte son attention sur les phénomènes qui se produisent aux températures de 1000° ou 2000°, on voit se multiplier les réactions qui se produisent en absorbant de la chaleur, sans aucun phénomène physique ou chimique corrélatif.

La thermochimie affirme qu'un système de corps tend vers l'état dont la formation dégage le plus de chaleur ; en sorte que cet état, où toute modification virtuelle serait accompagnée d'une absorption de chaleur, est l'état d'équilibre stable du système.

H. Sainte-Claire Deville étudie avec soin l'état d'équilibre de certains systèmes chimiques ; il précise les conditions de cet équilibre, et ces conditions ne sont pas celles qu'indique la thermochimie.

L'étincelle électrique produit une foule de réactions contraires au troisième principe de la thermochimie. Aussi la termochimie a-t-elle rangé l'étincelle électrique, à côté de l'effluve et du courant galvanique, parmi les sources d'énergie étrangère. H. Sainte-Claire Deville prouve que les réactions produites par l'étincelle

électrique ne sont pas des réactions indirectes rendues possible par une énergie électrique étrangère ; que ce sont des réactions produites directement à haute température et, par conséquent, autant d'exceptions aux lois de la thermochimie.

Dès qu'il a été formulé, le principe du travail maximum a rencontré de continuelles contradictions dans les phénomènes de changement d'état physique et, en particulier, dans les phénomènes de dissolution. Pour éviter ces contradictions, l'école thermochimique n'a eu d'autre ressource que de séparer les phénomènes physiques des phénomènes chimiques; de déclarer que la mécanique chimique était distincte de la mécanique physique et que leur principe, appartenant à la première, ne recevait aucune atteinte des contradictions qu'il rencontrait dans la seconde.

H. Sainte-Claire Deville et H. Debray prouvent que les équilibres chimiques sont soumis à des lois de tout point analogues à celles qui regissent l'équilibre d'un liquide en contact avec sa vapeur, d'un solide en présence du produit de sa fusion; qu'au point de vue mécanique, rien ne distingue les phénomènes physiques des phénomènes chimiques; qu'en un mot, la mécanique chimique n'est qu'une branche de la théorie générale des changements d'état.

Tel est le plan général de la doctrine qu'a engendrée la notion de *dissociation;* cette doctrine, nous allons l'examiner plus à fond.

II.

Il est curieux de voir à quel point celui dont les découvertes allaient bouleverser les idées admises sur le rôle que joue la chaleur dans les actions chimiques était profondément convaincu, au début de ses recherches, de l'exactitude de ces idées. La chaleur exerce entre les molécules une force répulsive opposée à la force attractive qui tend à les combiner. Lorsqu'on élève la température, cette force répulsive de la chaleur augmente.

Tantôt, elle devient assez forte pour produire la décomposition totale du composé chimique; tantôt, elle détermine seulement une décomposition partielle où les actions attractives de l'affinité font équilibre aux actions répulsives de la chaleur.

Telles sont les vues qu'émet H. Sainte-Claire Deville en 1857, dans sa première note sur la dissociation (1), qu'il exprime de nouveau en 1859(2), en disant :

« J'ai fait voir, il y a quelques années, que la chaleur exerçait sur certains corps une action spéciale d'où pouvait résulter tantôt une décomposition complète et définitive, tantôt un état particulier d'équilibre instable des molécules, phénomène auquel s'applique également le nom de dissociation que j'ai essayé d'introduire dans la science. »

« Si j'ai apporté quelques expériences nouvelles dans cet ordre de faits, je ne voudrais pas laisser croire que l'explication que j'en ai donnée soit entièrement étrangère aux idées générales qui ont été introduites dans la science moderne par les chimistes du siècle dernier. En effet, on trouvera dans tous les préliminaires placés en tête des ouvrages élémentaires de cette époque et de la nôtre, des notions très précises sur ce qu'on appelle *la force répulsive de la chaleur*.

Cette force ne produit pas seulement des phénomènes chimiques; on la montre tantôt venant en aide à l'affinité, comme dans la combinaison des gaz, tantôt en détruisant les effets, comme dans la décomposition des oxydes d'or et d'argent, du chlorure d'azote, de l'ammoniaque, etc... Ce qui constitue bien les phénomènes de dissociation. »

Comme les chimistes du siècle dernier, H. Sainte-Claire Deville pense que toute combinaison dégage de la chaleur, que toute décomposition absorbe de la chaleur. Il connaît, il est vrai, les

(1) H. Sainte-Claire Deville, *De la dissociation ou décomposition spontanée des corps sous l'influence de la chaleur* (Comptes Rendus, t. XLV, p. 857, 1857).

(2) H. Sainte-Claire Deville, *Sur les phénomènes de dissociation* (Bibliothèque universelle, archives, nouvelle période, t. VI, p. 266, 1859).

décompositions exothermiques ; mais il les regarde comme des exceptions apparentes et cherche à les faire rentrer dans la règle générale. « Les décompositions avec dégagement de chaleur sont évidemment un *cas exceptionnel*(1), embarrassant même dans quelques unes de nos théories les plus plausibles sur les combinaisons chimiques. Je remarquerai d'abord qu'elles caractérisent d'une manière *générale* les combinaisons de l'azote (lesquelles ne s'opèrent d'ailleurs jamais directement ou par le contact immédiat et simple de leurs éléments)... »

Pour faire rentrer dans la règle ces décompositions exothermiques, H. Sainte-Claire Deville propose une explication conforme aux idées de Berthollet, fort analogue à celle qu'avaient indiquée Favre et Silbermann(2) ; l'azote sortirait de ses combinaisons dans un état instable, analogue au soufre trempé, et la chaleur qu'il dégagerait en repassant à l'état stable masquerait l'absorption de chaleur due à l'acte même de la décomposition.

« En résumé(3), l'hypothèse d'après laquelle l'azote entrerait en combinaison à l'état de corps *trempé*, à la manière du soufre, expliquerait l'instabilité de tous ses composés, écarterait le plus grand nombre des cas de combinaison inverse, c'est-à-dire de décompositions avec dégagement de chaleur, qui embarrassent les diverses théories de l'affinité. »

Mais voici qu'une expérience étrange vient causer à ces théories un embarras plus grand que la découverte des décompositions exothermiques. Grove a montré qu'en laissant tomber dans l'eau une sphère de platine portée au rouge blanc, on produisait une explosion ; l'eau était décomposée au contact de la sphère de platine, et l'oxygène et l'hydrogène se recombinaient ensuite. Cette expérience, H. Sainte-Claire Deville et Debray l'ont répétée sur une plus grande échelle, et ils ont prouvé ce

---

(1) H. Sainte-Claire Deville, *Recherches sur la décomposition des corps par la chaleur et la dissociation* (Bibliothèque universelle, archives, nouvelle période, t. IX, p. 54).

(2) Voir ci-dessus, p. 24.

(3) H. Sainte-Claire Deville, loc. cit., p. 57.

fait : *l'eau est décomposable à la température de fusion de platine.*

Il y a plus : l'eau est même décomposable à la température de fusion de l'argent, à 1000°. Lorsque l'argent est fondu en présence d'un courant de vapeur d'eau, il absorbe l'oxygène et ne le rend ensuite qu'au moment de la solidification, ce qui constitue le phénomène du rochage. Le rochage prouve donc bien que les éléments de l'eau sont en liberté à la température de 1000°, à moins que l'on ne veuille attribuer à l'argent fondu une action chimique peu vraisemblable sur l'oxygène. Du reste, on peut aisément éviter cette objection en répétant l'expérience avec une substance saturée d'oxygène, la litharge.

Après avoir établi ces faits, H. Sainte-Claire Deville ajoute(1) :

« Ainsi l'eau n'existe plus à la température de fusion de l'argent et cependant l'hydrogène et l'oxygène en se combinant produisent une température telle, que leur flamme met en fusion l'iridium. Comment se fait-il que cette flamme fonde le platine et que le platine fondu décompose l'eau? Si l'on pouvait comparer la quantité de platine fondu par un poids donné de gaz tonnants au poids de l'eau dissociée par le platine ainsi fondu, on en pourrait conclure l'état probable de ces gaz au moment du développement de chaleur où il ne peut se former de l'eau; mais ces éléments numériques manquent entièrement et je me bornerai à signaler ce fait inexpliqué à l'attention des physiciens. »

Ce fait que ne peuvent expliquer les théories admises par les chimistes du siècle dernier et acceptées par H. Sainte-Claire Deville, la thermochimie, qui venait d'être formulée, était-elle en état d'en rendre compte?

Prenons un corps qui se forme, à partir de ses éléments, avec dégagement de chaleur, et, pour éviter les diverses échappatoires de la thermochimie, prenons un corps gazeux formé aux dépens d'éléments gazeux ; c'est le cas de la vapeur d'eau. Quelle

(1) H. Sainte-Claire Deville, *De la dissociation ou décomposition spontanée des corps sous l'influence de la chaleur* (Comptes rendus, t. XLV, p. 857, 1857).

sera, d'après la thermochimie, la loi de formation d'un semblable corps? Aux basses températures, l'oxygène et l'hydrogène peuvent subsister en présence l'un de l'autre, mais ce mélange représente un état instable; si l'on chauffe une portion de la masse jusqu'à 500°, la combinaison commencera et, comme le composé est formé avec dégagement de chaleur, elle s'effectuera complètement. Sans le secours d'une énergie étrangère, la vapeur d'eau ne sera décomposable à aucune température, car sa décomposition absorberait de la chaleur.

Ainsi l'expérience de Grove ne peut être expliquée par la thermochimie, et H. Sainte-Claire Deville était bien en droit d'écrire(1), en 1860 : « Comment donc l'eau peut-elle être décomposée par l'action d'une température bien inférieure à celle que développe la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène ? C'est cette contradiction qu'il faut expliquer, et qui me semble échapper à toutes les théories que l'on a admises ou proposées jusqu'ici pour interpréter les actions diverses de la chaleur sur les combinaisons chimiques ».

Il faut *expliquer* cette contradiction ; pour l'école thermochimique, expliquer une contradiction, c'est, par des distinctions illogiques, par des semblants de raisonnement, faire rentrer bon gré mal gré les faits exceptionnels dans la règle supposée inviolable. Pour H. Sainte-Claire Deville, fidèle à la vraie méthode expérimentale, ce n'est pas ainsi qu'il faut expliquer l'expérience de Grove :

« Toutes les fois que l'on découvre un fait *exceptionnel*(2), le premier travail, je dirai presque le premier devoir imposé à l'homme de science, est de faire tous ses efforts pour le faire rentrer dans la règle commune par une explication qui exige quelquefois plus de travail et de méditation que la découverte elle même. Quand on réussit, on éprouve une bien vive satisfaction à étendre, pour ainsi dire, le domaine d'une loi

(1) H. Sainte-Claire Deville, *Recherches sur la décomposition des corps par la chaleur et la dissociation* (Bibliothèque Universelle, Archives, nouvelle période, t. IX, p. 59, 1860).

(2) H. Sainte-Claire Deville, loc. cit., p. 52.

physique, à augmenter la simplicité et la généralité d'une grande classification... »

« Mais, quand un fait exceptionnel échappe à toute explication ou du moins résiste à tous les efforts que l'on a fait consciencieusement pour le soumettre à la loi commune, il faut en chercher d'autres qui lui soient analogues; quand on les a trouvés, il faut les classer *provisoirement* au moyen de la théorie qu'on s'est formée. »

C'est la voie qu'a suivie H. Sainte-Claire Deville.

La théorie qui est issue de ses méditations sur l'expérience de Grove, il l'a ébauchée dans le mémoire que nous venons de citer; perfectionnée dans plusieurs notes(1) publiées en 1863; enfin, exposée dans toute sa plénitude, en 1864, dans des leçons mémorables(2). C'est dans ces leçons que nous devrons chercher l'expression définitive de ses idées.

III.

Si l'on admet l'hypothèse, qui découle des principes de la thermochimie, où au-delà de 500° l'oxygène et l'hydrogène se combineraient intégralement à volumes égaux, il est facile de calculer la température atteinte dans le dard du chalumeau oxhydrique. Le calcul exige seulement que l'on connaisse la chaleur spécifique de la vapeur d'eau et la chaleur de formation de l'eau. On trouve ainsi l'énorme température de 6800°.

Or, cette température paraît absolument invraisemblable. Le dard du chalumeau oxhydrique fond, il est vrai, le platine iridié; mais sa température ne doit guère surpasser le point de fusion de cet alliage, car l'alliage, placé dans ce dard, n'est guère plus éblouissant qu'à son point de fusion.

(1) H. Sainte-Claire Deville, *Sur le phénomène de dissociation de l'eau* (Comptes rendus, t. LVI, p. 195, 1863). *Dissociation de l'eau* (Ibid. p. 322). *De la dissociation de l'acide carbonique et les densités de vapeurs* (Ibid. p. 729).

(2) H. Sainte-Claire Deville. *Leçons sur la Dissociation, professées devant la Société Chimique le 18 mars et le 1er avril 1864* (Leçons de la Société Chimique, t. IV).

On peut même déterminer approximativement cette température :

« En versant dans l'eau froide (1) des masses considérables de platine ou d'iridium fondues et portées à la température la plus élevée que puissent donner le gaz oxygène et le gaz hydrogène qui se combinent à équivalents égaux, en opérant dans des vases de chaux presque entièrement dénués de conductibilité, et en observant l'élévation maximum de température produite dans cette eau, on trouve par le calcul que le point fixe de combinaison de ces deux gaz ne peut dépasser 2500°, s'il ne lui est même inférieur. »

De même « si l'on mêle (2) volumes égaux de chlore et d'hydrogène dans l'obscurité et si l'on enflamme le gaz à l'extrémité d'un chalumeau, le dard de cette flamme devrait avoir une température de 3518°, comme cela résulte de la comparaison de la chaleur spécifique de l'acide chlorhydrique et de la quantité de chaleur produite par un gramme d'un mélange d'hydrogène et de chlore brûlant dans un calorimètre. Or, la température de fusion du platine est bien inférieure à 2200° ; elle est comprise entre 1800° et 2000°, comme nous l'avons démontré, M. Debray et moi. Le platine devrait donc fondre dans le chalumeau à gaz chlore et hydrogène, et l'expérience prouve le contraire. »

Comment expliquer ces résultats étranges ? Evidemment, ils sont dus à ce fait que, dans un dard de chalumeau, les gaz qui brûlent ne se combinent pas en totalité; une partie de ces gaz échappe à la combustion.

« Quand un gramme d'oxygène et d'hydrogène (3), mélangés à équivalents égaux, brûle, les gaz s'échauffent en s'empruntant à eux mêmes la chaleur qu'ils développent ; cette chaleur vient de la combinaison ; par conséquent, une certaine quantité d'eau se forme. La flamme est-elle composée uniquement avec de l'eau chauffée à 2500° ? Non; car, en puisant dans la flamme du

(1) H. Sainte-Claire Deville, loc. cit., p. 29.
(2) H. Sainte-Claire Deville, loc. cit., p. 31.
(3) H. Sainte-Claire Deville, loc. cit., p. 37.

chalumeau à gaz tonnant, par un artifice particulier, les gaz qui l'alimentent, on trouve que, dans ses parties les plus chaudes, on peut toujours démontrer la présence de l'hydrogène et de l'oxygène non combinés. »

Ainsi, même aux plus hautes températures que puisse atteindre le chalumeau à gaz oxygène et hydrogène, ces deux gaz ne se combinent pas en totalité; la combinaison s'arrête au moment où le mélange d'hydrogène et d'oxygène libres, de vapeur d'eau formée, atteint une certaine composition qui assure l'équilibre.

Inversement, lorsqu'on chauffe la vapeur d'eau, elle se décompose partiellement; l'expérience de Grove nous manifeste cette décomposition partielle à la température du rouge blanc; le rochage de l'argent ou de la litharge nous la démontrent dès la température de 1000°; par des moyens ingénieux[1], que décrivent tous les traités de chimie, H. Sainte-Claire Deville la met en évidence d'une manière encore plus directe.

Ainsi, lorsqu'on se donne les conditions physiques d'une expérience, la température et la pression, ces conditions déterminent une certaine composition qui assure l'équilibre du mélange hydrogène, oxygène, vapeur d'eau. Lorsque l'oxygène et l'hydrogène sont portés à cette température, ils ne se combinent pas intégralement : la combinaison s'arrête au moment où l'équilibre est atteint. Lorsque la vapeur d'eau est portée à cette température, elle ne se décompose pas totalement; sa dissociation s'arrête lorsque l'équilibre est atteint. A une température donnée, selon la valeur de la pression et la composition du mélange, on peut observer aussi bien la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène, phénomène qui dégage de la chaleur, que la décomposition de l'eau, phénomène qui absorbe de la chaleur. L'état limite vers lequel, en toutes circonstances, tend le système, n'est pas l'état dont la formation dégagerait le plus de chaleur, c'est-à-dire l'état où l'oxygène et l'hydrogène seraient intégralement combinés.

---

(1) H. Sainte-Claire Deville, *Sur le phénomène de dissociation de l'eau* (Comptes-Rendus, t. LVI, p. 195, 1863). *Leçons sur la Dissociation* (Leçons de la Société Chimique, t. IV, pp. 306-315).

On le voit, les seules expériences d'H. Sainte-Claire Deville sur la dissociation de l'eau renversent toutes les affirmations de la thermochimie.

IV.

L'interprétation des effets produits par l'étincelle électrique fournit à H. Sainte-Claire-Deville un grand nombre d'objections nouvelles à la doctrine thermochimique.

Au moyen d'une série d'étincelles électriques, on peut décomposer des gaz composés formés avec dégagement de chaleur; on peut provoquer des combinaisons qui absorbent de la chaleur. Pour expliquer ces faits contraires à leurs principes, les partisans de la thermochimie rangeaient, nous l'avons vu, l'étincelle électrique au nombre des sources d'énergie étrangère.

M. Perrot[1], en faisant passer rapidement de grandes masses de vapeur d'eau entre les étincelles multipliées d'un courant d'induction, avait obtenu une décomposition de la vapeur d'eau en ses éléments. H. Sainte-Claire Deville n'hésite pas[2] à voir dans cette expérience l'analogue de l'expérience de Grove. L'étincelle, trait de feu d'une température extrêmement élevée, dissocie la vapeur d'eau comme le fait la sphère de platine de Grove. L'oxygène et l'hydrogène, mis en liberté, sont brusquement refroidis par le contact des gaz froids qui environnent l'étincelle. Ramenés ainsi à une température où leur combinaison directe ne se produit plus, ils ne peuvent échapper à l'observation.

Si cette manière de voir est exacte; si les actions que produit une série d'étincelles sont simplement des actions qui se produisent d'elles mêmes à une très haute température et qui n'ont pas le temps de se renverser complètement, grâce à la

---

(1) Perrot, *Note sur la nature de la décomposition qui accompagne le passage de l'étincelle électrique dans la vapeur d'eau* (Comptes-Rendus, t. XLVII, p. 351, 1858.)

(2) H. Sainte-Claire Deville, *Sur les phénomènes de dissociation* (Bibliothèque Universelle, Archives, nouvelle période, t. VI, p. 267, 1859).

brusquerie du refroidissement, il doit être possible de reproduire ces actions sans faire intervenir aucunement l'électricité; il suffira de faire circuler les gaz que l'on veut étudier dans un espace où une région très chaude se trouvera au contact immédiat d'une région très froide.

Voici comment H. Sainte-Claire Deville a réalisé ces conditions :

« On prend un tube de porcelaine[1] que l'on place dans un fourneau où l'on peut développer une température très élevée; on ferme l'extrémité de ce tube au moyen de bouchons de liège percés chacun de deux trous. Deux de ces trous laissent passer un petit tube de verre qui sert d'un côté à amener les gaz dans le tube de porcelaine et de l'autre côté à le faire sortir de l'appareil. Les deux trous restants permettent de disposer, suivant l'axe du tube de porcelaine, un tube mince de 8 millimètres de diamètre, en laiton argenté, que traverse constamment un rapide courant d'eau froide. Enfin, deux petits écrans en porcelaine dégourdie séparent intérieurement les parois du tube de porcelaine qui doivent être chauffées et celles qui, sortant du fourneau, restent à peu près froides. »

«.... Ce tube de laiton, même dans les parties les plus chaudes, est refroidi à 10° environ par le courant d'eau continu. La vitesse de cette eau est telle, qu'en traversant le tube incandescent, celui-ci ne l'échauffe pas sensiblement. »

« On a donc ainsi, dans un espace restreint, une surface cylindrique de porcelaine violemment chauffée et une surface de laiton concentrique très froide. »

«..... Pour donner une idée de la manière étrange dont cet appareil fonctionne, je dirai qu'on peut impunément enduire le tube métallique des subtances organiques les plus altérables, telles que la teinture de tournesol, les plonger dans le brasier ardent au milieu duquel j'opère, et constater ainsi certaines décompositions. Si la couche de substance altérable est suffisamment mince, elle sera toujours protégée contre l'action du feu

---

(1) H. Sainte-Claire Deville, *Leçons sur la Dissociation* (Leçon de la Société Chimique, t. IV, p. 316).

par le courant d'eau fraîche qui traverse le tube métallique. Il suffit que celui-ci ait de minces parois et que sa matière soit conductrice de la chaleur. La masse du gaz très chaud étant absolument insensible par rapport à la masse de l'appareil réfrigérant, la conductibilité des gaz étant à peu près nulle, le refroidissement de la matière expérimentée sera toujours subit, et on se mettra dans les conditions qu'on réalise sans le savoir au moyen de l'étincelle électrique. »

Cet artifice des *tubes chaud et froid* a permis à H. Sainte-Claire Deville de mettre en évidence la dissociation qu'éprouvent, à température élevée, certains composés formés avec dégagement de chaleur : l'oxyde de carbone, l'acide sulfureux, l'acide chlorhydrique. Par là, est confirmée l'idée émise par Sainte-Claire Deville sur le rôle que joue, dans les décompositions chimiques, une série d'étincelles électriques; par là sont mises en lumière une foule de décompositions qui, à température élevée, se produisent directement, en sens contraire des prévisions de la thermochimie.

Mais une série d'étincelles électriques ne produit pas seulement la décomposition de gaz formés avec dégagement de chaleur; elle produit aussi des combinaisons qui absorbent de la chaleur. Ainsi, dans un mélange d'oxygène et d'azote, une série d'étincelles forme de l'acide hypoazotique; dans un mélange d'hydrogène et d'azote, elle forme du gaz ammoniac. Si les idées de Sainte-Claire Deville sont exactes, l'appareil à tubes chaud et froid doit permettre la synthèse directe de certains composés endothermiques.

Déjà H. Sainte-Claire Deville avait cherché à démontrer la formation du gaz ammoniac aux dépens de l'hydrogène et de l'azote (1).

L'oxyde d'argent, d'après les déterminations de Favre, est formé avec absorption de chaleur; à 100°, il se décompose spontanément. Or, en volatilisant l'argent dans le dard du chalumeau oxhydrique, on forme de l'oxyde d'argent que l'on

(1) H. Sainte-Claire Deville, loc. cit, p. 527.

peut condenser sur une plaque de porcelaine dégourdie. Cette ancienne expérience de Proust, fut reprise par H. Sainte-Claire Deville et Debray. Plus tard, MM. Troost et Hautefeuille (1) ont prouvé d'une manière plus nette encore la formation de l'oxyde d'argent à 1400°.

D'après les déterminations de M. Hautefeuille, l'acide sélenhydrique est formé avec absorption de chaleur. M. Ditte (2) a montré qu'aux températures de 400° et 500° l'acide sélenhydrique se forme directement.

M. Berthelot a montré que l'oxygène, en se transformant en ozone, absorbait de la chaleur; MM. Troost et Hautefeuille (3) prouvent, au moyen de l'appareil à tubes chaud et froid, qu'aux températures très élevées, l'ozone se forme spontanément dans l'oxygène.

A une température de 107°, l'acide hyperrhuténique fait explosion; il se décompose, en dégageant une chaleur considérable, en oxygène et bioxyde de rhutenium (4). H. Debray et M. Joly (5) ont prouvé qu'à une température très élevée le bioxyde de rhutenium s'oxydait et formait de l'acide hyperrhuténique.

Tous ces composés endothermiques, formés ainsi à haute température, ne peuvent être recueillis que par un refroidissement brusque; comme l'appareil à tubes chaud et froid, il reproduit les conditions dans lesquelles s'exerce l'action de l'étincelle électrique.

Les diverses expériences que nous venons de citer prouvent

---

(1) Troost et Hautefeuille, *Sur les corps composés susceptibles de se produire à une température très supérieure à celle qui détermine leur décomposition complète* (Comptes Rendus, t. LXXXIV, p. 946, 1877).

(2) Ditte, *Recherches sur la volatilisation apparente du Sélénium et du Tellure et sur la Dissociation de leurs combinaisons hydrogénées* (Comptes Rendus, t. LXXIV, p. 980, 1872).

(3) Troost et Hautefeuille, loc. cit.

(4) Debray et Joly, *Recherches sur le ruthénium; acide hyperrhuthénique* (Comptes Rendus, t. CVI, p. 328, 1888).

(5) Debray et Joly, *Recherches sur le ruthénium; oxydation du ruthénium et dissociation de son bioxyde.* (Ibid., p. 100).

qu'à température élevée les composés exothermiques se détruisent, tandis que les composés endothermiques se forment directement. Par là, elles sont en complète contradiction avec les lois de la thermochimie.

V.

Nous avons vu que, lorsqu'on porte à une haute température, 2000° par exemple, un mélange d'oxygène, d'hydrogène et de vapeur d'eau, ce système tend vers un état d'équilibre stable ; que, dans cet état, la combinaison n'est pas intégrale ; que, par conséquent, cet état n'est pas, comme l'exigerait le principe du travail maximum, celui dont la formation dégage le plus de chaleur. Ce n'est pas seulement lorsque la décomposition et la combinaison s'opposent l'une à l'autre que s'établissent des états d'équilibre qui contredisent le principe du travail maximum. Les phénomènes de double décomposition fournissent des exemples analogues.

La vapeur d'eau oxyde le fer ; l'hydrogène réduit l'oxyde de fer. La première réaction dégage de la chaleur ; la seconde en absorbe. Si l'on met en présence de l'hydrogène, de la vapeur d'eau, du fer et de l'oxyde de fer, d'après le principe du travail maximum, ce système devrait tendre vers l'état dont la formation dégage le plus de chaleur ; c'est-à-dire que l'équilibre devrait s'établir lorsqu'il n'y aurait plus dans le système d'eau à décomposer ou de fer à oxyder.

H. Sainte-Claire Deville(1) étudie avec soin ce phénomène de double décomposition ; il précise les lois de l'équilibre qui s'établit et les trouve absolument différentes de celles qu'indique le principe du travail maximum.

A une température donnée, et pour une tension donnée de la

(1) H. Sainte-Claire Deville, *Action de l'eau sur le fer et de l'hydrogène sur l'oxyde de fer* (Comptes Rendus, t. LXX, pp. 1105 et 1201, 1870 ; t. LXXI, p. 30, 1871).

vapeur d'eau, l'équilibre est établi lorsque l'hydrogène a pris une tension déterminée, qui ne dépend pas des quantités de fer ou d'oxyde de fer que le système renferme. Elle ne dépend que de la température et de la tension de la vapeur d'eau, croissant avec celle-ci et diminuant lorsque celle-là augmente. L'équilibre peut donc être établi bien que le système renferme encore de la vapeur d'eau à décomposer et du fer à oxyder.

VI.

Mais s'il est un point sur lequel les tendances de Sainte-Claire Deville se séparent radicalement des tendances de l'Ecole thermochimique, ce point est assurément le suivant :

Les thermochimistes ont énoncé un principe de mécanique chimique auquel les changements d'état physique sont soustraits. Il faut, d'après eux, distinguer soigneusement, dans l'étude des changements d'état, les phénomènes chimiques, soumis au principe du travail maximum, et les phénomènes physiques, qui lui échappent.

H. Sainte-Claire Deville, au contraire, affirme avec persistance le parallélisme absolu, l'analogie complète entre le mécanisme des réactions chimiques et le mécanisme des changements d'état physique. Cette analogie, il la fait éclater à tous les yeux par le rapprochement de la *tension de dissociation* et de la *tension de vapeur saturée.*

Dans ses leçons sur la dissociation(1), après avoir rappelé les lois fondamentales de l'ébullition, il ajoute :

« Si, dans tous les faits qui viennent d'être exposés, nous remplaçons le mot condensation par le mot combinaison, le mot ébullition par le mot décomposition, si au lieu de parler d'un liquide qui donne des vapeurs, on parle d'un corps composé qui se résout en ses éléments, si on fait intervenir la chaleur

(1) H. Sainte-Claire Deville, *Leçons sur la Dissociation* (Leçons de la Société Chimique, t. IV, p. 295).

latente de décomposition au lieu de la chaleur latente des vapeurs, on voit que tout est absolument parallèle dans les phénomènes qu'on attribue aujourd'hui à l'affinité et à la cohésion. La nomenclature reste la même, seulement il faut trouver un mot qui, dans les phénomènes de la transformation partielle d'un corps composé en ses éléments, corresponde à l'évaporation ou à la transformation partielle du liquide en vapeur. C'est le mot *dissociation*, que j'ai proposé depuis longtemps et que je vous propose encore aujourd'hui d'adopter pour exprimer le fait correspondant à ce que nous appelons *évaporation*. Dans la décomposition partielle d'un corps, la tension de dissociation nous permettra d'estimer la proportion des éléments séparés au milieu d'une masse gazeuse dont une partie restera encore combinée. Dans la combinaison imparfaite, la tension de dissociation présentera également la proportion des éléments non encore combinés aux éléments déjà réunis. A la même pression, ces deux tensions seront exprimées par un même nombre, comme le point de rosée d'une vapeur et le point d'ébullition du liquide qui le fournit. »

Plus loin (1), il écrit : « La fameuse expérience de James Hall, la fusion du carbonate de chaux sous pression, est encore un phénomène du même genre que les phénomènes de changement d'état les mieux étudiés. »

« La décomposition du carbonate de chaux s'effectue comme la volatilisation d'un corps, en vertu de la simple action de la chaleur et se modifie de deux manières bien distinctes : 1° Son point de décomposition fixe augmente avec la pression comme le point d'ébullition ; 2° En vertu de sa tension de dissociation, la quantité de sa décomposition varie avec la nature du gaz qui, à chaque instant, est en contact immédiat avec ses molécules. Le carbonate de chaux se décompose comme l'arsenic se vaporise ; mais le produit de cette décomposition est de l'acide carbonique, comme l'arsenic gazeux est le produit de la vapo-

---

(1) H. Sainte-Claire Deville, loc. cit., p. 344.

risation de l'arsenic solide. Il est clair qu'au dessus de son point d'*ébullition*, si l'arsenic est recouvert d'une couche de vapeur saturée à température où l'on opère, l'arsenic ne se vaporisera plus en vertu de sa tension à cette température. C'est pour la même raison qu'à une certaine température et en vase clos, la décomposition du carbonate de chaux sera seulement partielle, mais qu'elle deviendra complète si vous balayez l'acide carbonique qui s'est formé au dessus de lui par un courant de gaz inerte, comme l'a fait Gay-Lussac. L'arsenic disparaîtrait totalement à l'état de vapeur dans les mêmes conditions. Mais, si vous opérez en vase clos, la pression de l'acide carbonique ou de l'arsenic élèvera également le point de décomposition ou de vaporisation totale de ces deux corps, et l'un et l'autre atteindra une température où il pourra prendre l'état liquide. Ces comparaisons seraient indéfinies. »

Trois ans plus tard, H. Debray(1), en étudiant directement la dissociation du carbonate de chaux et des sels hydratés, vérifiait l'entière analogie, prévue par H. Sainte-Claire Deville, qui existe entre ces phénomènes et les phénomènes de vaporisation. Par là, il mettait hors de doute cette vérité fondamentale que les mêmes lois doivent présider aux combinaisons chimiques et aux changements d'état physique.

VII.

Ainsi, pendant que s'édifiait le système thermochimique, les travaux de Sainte-Claire Deville le détruisaient pièce à pièce. On conçoit que M. Berthelot ait cherché un moyen de sauver l'œuvre qu'il donnait comme sienne des objections fournies par la doctrine de la dissociation. La seule arme défensive qu'il soit parvenu à imaginer pour parer ces attaques, la voici : *la chaleur sera rangée au nombre des énergies étrangères.*

---

(1) H. Debray, *Recherches sur la Dissociation* (Comptes Rendus, t. LXIV, p. 603, 1867; t. LXVI, p. 194, 1868).

« Toutes les fois, dit-il[1], qu'un corps a été formé avec dégagement de chaleur par l'union directe de ses éléments, il ne se décompose pas de lui-même ; mais il faut faire intervenir une énergie étrangère pour en séparer de nouveau les éléments. »

« Il faut, par exemple, échauffer le corps composé, ce qui est l'un des modes de décomposition les plus généraux ; dans ce cas, c'est l'*énergie de la chaleur* qui produit la décomposition. »

Cela admis, les équilibres chimiques tels que ceux que met en évidence l'étude de la dissociation, sont des équilibres entre les forces d'affinité et la chaleur :

« Dans ces diverses sortes de décompositions[2], l'acte de l'échauffement développe deux réactions inverses et qui aboutissent toutes deux à la même limite. Entre les deux réactions, il y a cependant une différence capitale : l'une d'elles dégage de la chaleur, tandis que l'autre en absorbe. En d'autres termes, l'une des deux réactions résulte du travail des affinités chimiques ; tandis que l'action inverse est accompagnée par un travail contraire dû à l'acte de l'échauffement. »

« Le concours d'une énergie de cette espèce[3] est surtout manifeste dans l'étude des systèmes réversibles, c'est-à-dire tels que l'état de combinaison des éléments, modifiés dans un certain sens par le changement des conditions d'existence du système, puisse être reproduit lorsqu'on revient en sens inverse aux conditions primitives. Un tel système ne saurait résulter du seul jeu des énergies chimiques, lequel s'exerce toujours dans un sens exclusif. Mais il se développe au contraire par suite du concours de l'énergie chimique avec une énergie étrangère, celle de la chaleur en particulier. »

Cette échappatoire trouvée, la thermochimie n'a plus rien à craindre des phénomènes de dissociation ; au contraire, elle les

---

(1) M. Berthelot, *Principes généraux de la Thermochimie ; 3e mémoire sur le troisième principe de la Thermochimie ou principe du travail maximum* (Annales de Chimie et de Physique, 5e série, t. IV, p. 55, 1855).

(2) M. Berthelot, *Essai de Mécanique Chimique fondée sur la Thermochimie*, t. II, p. 69.

(3) M. Berthelot, loc. cit., t. II, p. 422.

appellera à son aide pour expliquer toutes les réactions capables de l'embarrasser.

Une seule remarque au sujet de cette échappatoire.

Si fournir de la chaleur à un système est une opération qui fait agir une énergie étrangère, le troisième principe de la thermochimie : « Toute réaction, accomplie sans le secours d'une énergie étrangère, dégage de la chaleur », peut se transformer en celui-ci :

« *Toute réaction qui n'absorbe pas de chaleur en dégage.* »

Pour échapper aux prises de l'expérience, le troisième principe de la thermochimie a pris une foule de formes ; mais pour ne point être étranglé par la logique serrée de Sainte-Claire Deville, il a été contraint de s'évanouir en une ridicule tautologie.

CHAPITRE VII.

La théorie cinétique.

I.

Presque toutes les théories qui cherchent à expliquer les phénomènes physiques en les déduisant d'hypothèses faites sur la nature des corps peuvent se diviser en deux groupes : les théories Cartésiennes et les théories Newtoniennes.

Les théories Newtoniennes regardent un corps en équilibre comme un ensemble de molécules immobiles, maintenues à des distances invariables les unes des autres par des forces attractives ou répulsives, telles que l'attraction universelle, l'attraction moléculaire, la répulsion du calorique.

Les théories Cartésiennes rejettent comme impossible l'action à distance entre particules matérielles. Les particules matérielles ne peuvent agir l'une sur l'autre que par le choc, lorsqu'elles se rencontrent dans leur mouvement ; dans ce cas, chacune d'elle trouble le mouvement de l'autre suivant les lois connues du choc des billes parfaitement élastiques. Cette manière de voir exige que, dans les corps qui nous paraissent en repos, ce repos ne soit qu'apparent. En réalité, d'après les Cartésiens, les diverses parties des corps sont animées d'un mouvement incessant. Ces mouvements échappent à nos sens parce que, très rapidement, chaque particule exécute des oscillations très petites autour d'une position moyenne invariable.

Souvent, chez les physiciens, les deux théories Cartésienne et

Newtonienne se combinent et se pénètrent; à l'une, on emprunte l'hypothèse du mouvement incessant dont seraient animées les particules qui composent les corps; à l'autre, on emprunte l'hypothèse des forces attractives ou répulsives qui s'exerceraient entre ces diverses particules.

Nous avons vu comment la théorie Newtonienne, triomphante au XVIIIe siècle et au commencement du XIXe, avait été intimement mêlée aux débuts de la thermodynamique, et comment, de cette mutuelle pénétration des deux doctrines, était née la thermochimie.

L'union de la thermodynamique naissante et des doctrines Cartésiennes ne fut pas moins intime; elle fut poussée longtemps jusqu'à la confusion des deux sciences en une seule, que l'on appela la *théorie mécanique de la chaleur;* de cette union naquit la théorie *cinétique* des gaz, créée par Krönig et Clausius, perfectionnée par Boltzmann et Maxwell, et longtemps regardée comme l'une des plus parfaites théories de la physique, l'une des explications les plus avancées des phénomènes naturels.

La théorie cinétique a cherché à formuler une mécanique chimique.

Cette mécanique est caractérisée par la manière dont elle envisage l'équilibre chimique. Pour elle, il n'y a pas, au sens rigoureux du mot, d'équilibre chimique. Au moment où nous croyons voir un système parvenu à l'état d'équilibre qui sépare deux réactions inverses, il se produit, en réalité, d'incessants changements d'état, soit dans un sens, soit dans l'autre; mais le nombre des molécules qui subissent, dans un temps donné, un certain changement d'état, est précisément égal au nombre des molécules qui, dans le même temps, subissent le changement d'état inverse.

R. Clausius, le premier, chercha à expliquer de cette manière le phénomène de la vaporisation. Voici ce qu'il écrivait (1) à ce sujet en 1857 :

---

(1) R. Clausius, *Sur la nature du mouvement auquel nous donnons le nom de chaleur* (Mémoires sur la théorie mécanique de la chaleur, trad. Folie, t. II, p. 194).

« Un phénomène qui me semblait présenter un intérêt tout particulier est celui de la *vaporisation*, et j'ai cherché à m'en rendre compte de la manière suivante :

« Nous avons dit plus haut que, dans les liquides, une molécule reste pendant son mouvement, dans les sphères d'attraction des molécules voisines, et qu'elle ne quitte celles-ci que pour se placer dans une position analogue par rapport à d'autres molécules voisines. Mais ceci n'est relatif qu'à la valeur moyenne des mouvements; et comme ceux-ci sont tout à fait irréguliers, on doit admettre que les vitesses d'une molécule déterminée s'écartent entre des limites assez étendues de part et d'autre de la moyenne. »

« Si nous considérons d'abord la surface d'un liquide, j'admets que, dans la variété des mouvements qui ont lieu en tout sens, il peut se faire qu'une molécule, par un concours favorable du mouvement de translation, de rotation et d'oscillation, soit écartée avec tant de violence des molécules voisines qu'avant d'avoir perdu toute sa vitesse par la force attractive de celles-ci, elle ait déjà quitté leur sphère d'action et continue à se mouvoir dans l'espace situé au delà du liquide. »

« Supposons cet espace limité et d'abord vide ; il se remplira de plus en plus des molécules entraînées. Celles-ci se comportent dans l'espace absolument comme un gaz, et iront, dans leur mouvement, choquer contre les parois. Or, l'une de ces parois est formée par le liquide lui-même, et celui-ci, lorsqu'une molécule viendra le choquer, ne la repoussera pas en général, mais la retiendra et se l'assimilera par l'attraction que les autres molécules exercent immédiatement sur elle lorsqu'elle s'en approche. L'équilibre s'établira donc lorsqu'il se sera répandu dans l'espace supérieur un nombre de molécules tel que pendant l'unité de temps, il y ait en moyenne autant de molécules qui choquent la surface du liquide et qui sont retenues par celui-ci, qu'il y en a d'autres qui sont émises par lui. Cet état d'équilibre n'est donc pas un état de repos dans lequel la vaporisation a cessé, mais un état dans lequel il y a continuellement une vaporisation et une condensation également fortes qui se compensent. »

Après avoir posé ces principes, Clausius montre comment ils expliquent la dépendance qui existe entre la tension de vapeur et la température ; la loi du mélange des gaz et des vapeurs ; l'influence de la pression sur la température d'ébullition, etc. Clausius a aussi appliqué des considérations analogues aux réactions qui peuvent se passer dans des systèmes homogènes liquides, notamment dans les électrolytes(1).

Ainsi, l'état d'équilibre entre deux réactions inverses est un état dans laquel ces réactions se produisent toutes deux, en même temps, et avec une égale vitesse.

Cette idée peut-être prise pour point de départ d'une théorie des équilibres chimiques. Par raisonnement, ou par voie d'hypothèse, on déterminera une formule propre à représenter la vitesse qu'aurait chacune des deux réactions antagonistes considérée isolément. En égalant l'une à l'autre les valeurs de la vitesse que donnent ces deux formules, on obtiendra l'équation qui exprime la condition d'équilibre.

Cette méthode a été appliquée à la mécanique chimique, tout d'abord, par MM. Guldberg et Waage(2) en Norwège, et par M. Pfaundler en Allemagne(3). Elle a été suivie, après eux, par M. G. Lemoine, M. Hortsmann, M. Ostwald, M. Boltzmann. Les diverses théories proposées par ces auteurs diffèrent les unes des autres par les formules adoptées pour exprimer la vitesse de chacune des deux réactions, antagonistes mais simultanées, dont la résultante seule est perçue.

II.

Cette théorie cinétique des équilibres chimiques a rendu à la mécanique chimique de grands services; elle a conduit à la

(1) R. Clausius, *Sur la conductibilité électrique dans les électrolytes* (Mémoires sur la théorie mécanique de la chaleur, trad. Folie, t. II, p. 165).

(2) Guldberg et Waage, *Études sur les affinités chimiques*. Christiania, 1867.

(3) L. Pfaundler, *Beiträge zur chemischen Statik* (Poggendorff's Annalen, t. CXXXI, p. 55, 1867).

découverte de plusieurs lois importantes que des théories plus complètes ont confirmées. Cependant, malgré l'arbitraire laissé à la forme de certaines expressions, malgré le grand nombre de coefficients indéterminés conservés dans les équations, elle ne peut éviter certaines contradictions expérimentales. Pour mettre en évidence l'une de ces contradictions, empruntons à l'un des auteurs qui ont donné le plus d'extension à la méthode cinétique, M. G. Lemoine[1], l'explication de la dissociation du carbonate de chaux.

« Soient, dans un volume V, porté tout entier à la même température, P le poids total du système et (P — Y) le poids actuel de carbonate de chaux ; il a déjà donné ainsi, d'après les valeurs des équivalents, $\frac{28}{50}$ Y de chaux et $\frac{22}{50}$ Y d'acide carbonique répandu dans le volume V. La tension de ce gaz est $\frac{22}{50}\frac{Y}{V}$. »

« 1° La combinaison partielle de l'acide carbonique déjà formé avec la chaux déjà mise en liberté s'effectue exclusivement à la surface des morceaux de calcaire. Ces morceaux sont recouverts, sur toute leur étendue, d'une sorte d'enduit plus ou moins épais de chaux caustique, mais c'est seulement sur la dernière couche superficielle que tend à s'exercer l'action de l'acide carbonique. La quantité dY_2 de carbonate de chaux ainsi reformé dans le temps *dt* est donc, d'après les principes admis, proportionnelle d'un côté à cette même surface S, de l'autre à la *tension* de l'acide carbonique, ou à une fonction *f* de cette tension. On a ainsi

$$dY_2 = bSf\left(\frac{Y}{V}\right)dt. \text{ »}$$

« 2° La décomposition du carbonate de chaux peut se faire à l'intérieur même des morceaux compacts de calcaire, mais l'acide carbonique qui tend à se former dans l'intérieur de ces morceaux doit, avant de se dégager, traverser les différentes couches déjà plus ou moins décomposées ; il peut s'y recombiner avec la

(1) G. Lemoine, *Études sur les équilibres chimiques*, p. 232.

chaux, et l'intérieur de la substance se trouve ainsi être le siège d'une foule de réactions qui se passent chacune pour leur compte. Le dégagement définitif et seul mesurable est celui qui se fait à la surface S présentée par le calcaire à l'absorption de l'acide carbonique ; c'est celui de l'acide carbonique qui se répand dans le volume V non occupé par le carbonate de chaux. Nous admettrons donc que cette quantité de gaz dégagé, dY_1, est proportionnelle à la surface S, et nous poserons

$$dY_1 = aSdt. \text{ »}$$

« Réunissons les effets des deux actions élémentaires; il vient

$$\frac{dY}{dt} = \frac{dY_1 - dY_2}{dt} = aS - bSf\left(\frac{Y}{V}\right) = S\left[a - bf\left(\frac{Y}{V}\right)\right]. \text{ »}$$

« Lorsque l'équilibre sera atteint, on aura :

$$\frac{dY}{dt} = 0$$

ou

$$f\left(\frac{Y}{V}\right) = \frac{a}{b}. \text{ »}$$

« Ainsi, *le phénomène est limité par une tension* $\frac{Y}{V}$ *qui est constante, quels que soient le poids et l'état de division du calcaire employé;* c'est ce que montrent les expériences de M. Debray. »

« ... Les constantes a et b dépendent, bien entendu et de la température et de la nature du corps considéré. »

On voit que l'accord de la théorie et de l'expérience est subordonné à l'exactitude de cette proposition : la chaux et le carbonate de chaux sont en contact avec l'acide carbonique par *la même* surface. M. G. Lemoine cherche à établir l'exactitude de cette proposition par des considérations que nous ne discuterons pas. Mais introduisons dans l'appareil, comme l'a fait M. Debray, un excès de chaux vive présentant surface S'. Nous devrons avoir

$$dY_2 = b(S + S')\, f\left(\frac{Y}{V}\right) dt,$$

tandis que nous aurons encore

$$dY_1 = aSdt.$$

La condition d'équilibre sera donc

$$f\left(\frac{Y}{V}\right) = \frac{a}{b}\frac{S}{S+S'}.$$

Ainsi, d'après cette théorie, la tension de dissociation du carbonate de chaux varierait si l'on introduisait un excès de chaux dans le système.

M. Debray, qui a réalisé cette expérience, a prouvé au contraire que la tension de dissociation du carbonate de chaux n'était pas changée par la présence d'un excès de chaux vive.

Cette contradiction entre la théorie cinétique et l'expérience avait été signalée dès 1873 par M. Hortsmann(1). « On parvient, dit-il, à des contradictions avec l'expérience. Car on ne peut expliquer d'une manière satisfaisante ce fait, maintes fois vérifié, que la masse des corps solides n'a pas d'influence sur le degré de dissociation. »

---

(1) Hortsmann, *Theorie der Dissociation* (Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie, t. CLXX, p. 208, 1873).

CHAPITRE VIII.

Hypothèses mécaniques et théories physiques

I.

La théorie de l'attraction moléculaire et la théorie cinétique se heurtent toutes deux à des contradictions, lorsqu'elles tentent d'édifier une mécanique chimique. Quel est donc le vice caché qui a perdu ces théories, et dans quelle voie nouvelle convient-il de chercher la loi des transformations chimiques, loi qu'elles ont vainement cherché à découvrir?

La théorie de l'attraction moléculaire et la théorie cinétique sont deux formes différentes d'une même méthode propre à traiter la physique. Cette méthode, qu'ont adoptée tous les grands physiciens du XVIIIe siècle et de la première moitié du XIXe siècle, consiste à mettre à la base de toute théorie des hypothèses sur la constitution de la matière, sur la nature intime des modifications de la matière, modifications dont les effets seuls sont perceptibles à nos sens.

Ainsi, dans la théorie de l'attraction moléculaire, un corps au repos est un ensemble de molécules immobiles; entre ces molécules, s'exercent des forces attractives ou répulsives; les changements d'état physique sont la manifestation extérieure de changements dans la disposition de ces molécules; la chaleur est un fluide qui se dégage quand les molécules se rapprochent, qui est absorbé quand les molécules s'écartent.

Dans la théorie cinétique, un corps au repos est un ensemble

de molécules agitées de mouvements très petits, très rapides, indifféremment orientés en tout sens; un changement d'état physique est un changement dans la forme de ces mouvements; la température dépend de la force vive moyenne de ces mouvements.

Ces hypothèses, qui sont entièrement composées au moyen d'éléments pris à la mécanique, étant admises, le physicien leur applique les théorèmes de la statique ou de la dynamique. Il obtient alors, comme conséquence de ses déductions, des propositions qu'il regarde comme les lois du monde physique et que l'expérience doit vérifier.

Nous avons vu cette méthode à l'œuvre; nous avons constaté combien peu l'expérience était d'accord avec les résultats de ses déductions. Devant ces échecs, n'est-il pas prudent de renoncer à la discipline suivie jusque là?

Pourquoi chercher à remplacer par des constructions mécaniques les corps et leurs modifications, au lieu de les prendre tels que les sens nous les donnent, ou plutôt tels que notre faculté d'abstraire, travaillant sur les données des sens, nous les fait concevoir? Pourquoi se représenter la température comme la quantité d'un certain fluide libre ou comme la force vive d'un certain mouvement, au lieu de la regarder simplement comme cette propriété qu'a un corps de nous paraître plus ou moins chaud, de faire monter plus ou moins haut le mercure du thermomètre? Pourquoi chercher à se figurer les changements d'état comme des déplacements, des juxtapositions de molécules, des variations de trajectoire, au lieu de caractériser un changement d'état par le trouble qu'il apporte dans les propriétés sensibles et mesurables du corps : augmentation ou diminution de densité, absorption ou dégagement de chaleur, etc...? Pourquoi vouloir que les axiomes sur lesquels toute théorie doit reposer soient des propositions fournies par la statique ou la dynamique, au lieu de prendre pour principes des lois fondées sur l'expérience et formulées par l'induction, quelle que soit d'ailleurs la forme de ces lois, quelle que soit la nature des concepts auxquelles elles font appel?

Ces réflexions conduisent à renverser la méthode jusque là suivie en physique ; l'idéal des théoriciens consistait à représenter les phénomènes au moyen d'hypothèses mécaniques peu nombreuses et simples, qu'ils regardaient comme de véritables *explications*; c'est cet idéal auquel il faut renoncer, qu'il faut remplacer par un autre ; la meilleure théorie sera maintenant celle qui ne fera pas entrer dans ses raisonnements d'autres notions que celles qui ont un sens physique, qui sont directement mesurables : la densité, la température, la quantité de chaleur, etc. ; qui ne prendra pour principes que des lois d'origine expérimentale, telle que la loi de l'équivalence entre la chaleur et le travail; qui se proposera pour but non pas d'*expliquer* les phénomènes, mais de les *classer*.

C'est à une semblable théorie qu'il nous faut demander la construction, prudente et patiente, de la mécanique chimique. Telle est l'idée que Sainte-Claire Deville émet dans ses *Leçons sur la Dissociation;* que, quelques années plus tard, nous lui voyons développer dans ses *Leçons sur l'Affinité*(1). Citons quelques uns des passages où cette idée se trouve particulièrement mise en lumière :

« Il faut donc laisser de côté(2), dans nos études, toutes ces forces inconnues auxquelles on n'a recours que parce qu'on n'en a pas mesuré les effets. Au contraire, toute notre attention doit être fixée sur l'observation et la détermination numérique de ces effets, lesquels sont seuls à notre portée. »

« Ainsi la chaleur et l'affinité sont constamment en présence dans nos théories chimiques. L'affinité nous échappe entièrement; nous lui attribuons cependant la combinaison qui serait l'effet de cette cause inconnue. Etudions donc simplement les circonstances *physiques* qui accompagnent la combinaison, et

---

(1) H. Sainte-Claire Deville. *Leçons sur l'Affinité, professées devant la Société Chimique* le 28 février et le 6 Mars 1867 (Leçons de la Société Chimique, 1866-67).

(2) H. Sainte-Claire Deville, *Leçons sur la Dissociation* (Leçons de la Société Chimique, 1864-65, p. 258).

nous verrons combien de rapprochements curieux, combien de phénomènes mesurables, s'offrent à nous à chaque instant ! La chaleur détruit, dit-on, l'affinité; étudions avec persistance la décomposition des corps sous l'influence de la chaleur, exprimée en quantité de travail, en température ou force vive; nous verrons tout de suite combien cette étude est fructueuse et indépendante de toute hypothèse, de toute force inconnue. »

« Tous ces faits(1) nous amènent comme conséquence à identifier les causes de la cohésion et de l'affinité et, dans les spéculations scientifiques, à nous préoccuper seulement de la chaleur, qu'on a toujours considérée jusqu'ici comme un des effets de ces forces mal définies. La détermination des densités, la fixation des quantités de chaleur latente perdues par les corps simples au moment de leur formation, fixées dans les corps simples au moment de leur décomposition, sont les éléments avec lesquels on arrivera sans doute à donner un sens vrai et une valeur numérique à la cohésion et à l'affinité. »

II.

Veut-on un exemple de la méthode scientifique préconisée par H. Sainte-Claire Deville ? En voici un, qui est cité par Sainte-Claire Deville lui même(2). Nous avons vu (p. 16) que le principe de l'équivalence entre la chaleur et le travail, principe d'origine expérimentale, s'exprimait, dans le cas où la force vive du système est nulle au début et à la fin de la modification que l'on considère, par l'équation suivante :

$$EQ = \mathcal{T}_e + E\,(U_1 - U_2).$$

---

(1) H. Sainte-Claire Deville, *Leçons sur la Dissociation* (Leçons de la Société Chimique, 1864-65, p. 378).

(2) H. Sainte-Claire Deville, *Leçons sur l'Affinité* (Leçons de la Société Chimique, 1866-67, p. 47).

Dans cette équation, Q est la quantité de chaleur dégagée, $\mathfrak{T}_e$ le travail effectué par les forces extérieures, E l'équivalent mécanique de la chaleur; enfin $(U_1 - U_2)$ est la diminution de l'énergie interne U du système.

Qu'est ce que cette énergie interne?

Le raisonnement mathématique qui, appliqué à la loi expérimentale de l'équivalence entre la chaleur et le travail, a introduit cette quantité ne nous a donné sur sa nature que le renseignement suivant : l'énergie interne a une valeur donnée, toutes les fois que le système est dans un état déterminé; si le système revient au même état, elle reprend la même valeur.

Au lieu de se contenter de ce renseignement, les physiciens ont voulu relier cette énergie interne à la constitution des corps tels qu'ils l'imaginaient, en attribuer une partie à la force vive des forces moléculaires, une autre au potentiel des forces d'affinité et de cohésion; et ce sont ces hypothèses qui ont engendré le système thermochimique.

Mais ne faisons pas ces hypothèses; prenons l'énergie interne telle que l'analyse mathématique nous la donne, simplement comme une quantité qui doit reprendre la même valeur lorsque le système revient au même état; continuons à appliquer à ce point de départ le raisonnement mathématique, instrument dont l'usage est sûr, qui du principe admis, fera sortir des conséquences sans introduire de nouvelles hypothèses; nous arriverons à des résultats qui jetteront sur les actions chimiques un nouveau jour.

Voici une de ces conséquences :

La chaleur de formation d'une combinaison dépend de la température à laquelle cette combinaison prend naissance; l'accroissement que cette chaleur de combinaison subit lorsque la température monte d'un degré s'exprime très simplement : c'est l'excès de la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré la température des éléments isolés sur la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré la température de la combinaison.

Cette conséquence fondamentale est due à G. Kirchhoff[1]; le mémoire où Kirchhoff a établi non seulement cette proposition, mais beaucoup d'autres plus cachées, que nous ne pouvons citer ici, peut être regardé comme un modèle de la méthode préconisée par H. Sainte-Claire Deville.

(1) G. Kirchhoff, *Ueber einen Satz der mechanischen Wärmetheorie und einige Anwendungen desselben* (Poggendorff's Annalen, t. CIII, p. 1858).

CHAPITRE IX.

L'entropie et le potentiel thermodynamique.

I.

C'est à la thermodynamique qu'il nous faut demander la constitution d'une mécanique chimique vraiment rationnelle. Cette mécanique chimique, nous allons la voir sortir de l'union du principe de l'équivalence de la chaleur et du travail avec un nouveau principe, découvert par Sadi-Carnot, transformé et développé par Clausius.

Pour que nous puissions énoncer ce principe, il nous est nécessaire d'acquérir une notion, la plus délicate de toute la thermodynamique, la notion de *modification réversible.*

Prenons un système, soumis à certaines forces, dans un état donné 1 et supposons que, sous l'action de ces forces, le système passe à un nouvel état 2. Il a éprouvé une modification, qui se compose d'une suite d'états infiniment voisins les uns des autres. Lorsque le système, durant cette modification, s'est trouvé en un quelconque de ces états, il l'a aussitôt quitté pour passer à l'état suivant, ce qui nous prouve que cet état dans lequel le système s'est trouvé un instant n'était pas un état d'équilibre.

Lorsqu'on se donne les forces qui agissent sur le système, les conditions dans lesquelles il est placé, la nature et le sens de la modification qu'il éprouve sont forcés, nécessaires. Si, par exemple, comme nous l'avons supposé, ces forces, ces conditions, font passer le système de l'état 1 à l'état 2 en traversant les états

intermédiaires A, B, C,... on ne peut admettre que, placé dans les mêmes conditions, soumis aux mêmes forces, le système puisse repasser de l'état 2 à l'état 1 en traversant en ordre inverse les mêmes états ... C, B, A. C'est ce qu'on exprime en disant qu'*une modification réelle n'est jamais réversible.*

Elle n'est pas réversible, mais elle peut-être *renversable*; elle sera renversable si l'on peut, en modifiant les forces qui agissent sur le système, les conditions dans lesquelles il se trouve placé, faire repasser ce système de l'état 2 à l'état 1 ; mais, en général, dans cette modification inverse de la précédente, le système traversera des états C′, B′, A′, différents des états C, B, A.

Prenons un exemple :

Une masse d'eau à 100° et une masse de vapeur à la même température sont en contact. La pression est de 1 atm. Voilà l'état 1.

Nous diminuons pendant quelques instants la pression extérieure qui maintient le piston fermant l'appareil; le piston est chassé, le volume augmente; une partie de l'eau se vaporise; nous rendons ensuite à la pression extérieure sa valeur primitive et nous arrêtons le piston. Nous avons maintenant à la même température et sous la même pression une moindre masse d'eau et une plus grande masse de vapeur. Voilà l'état 2.

Cette modification n'est pas réversible; les mêmes forces, les mêmes conditions, ne feront pas repasser le système de l'état 2 à l'état 1 en traversant les mêmes états intermédiaires; reproduisez en effet les mêmes conditions; diminuez la pression qui agit sur le piston; bien loin de condenser la vapeur qui s'était formée, vous allez provoquer une nouvelle vaporisation.

Mais cette modification est renversable. Vous pourrez faire repasser le système de l'état 2 à l'état 1 ; il suffira pour cela d'augmenter pendant un temps convenable la pression extérieure qui agit sur le piston. Seulement, cette transformation inverse ne se produira pas sous l'action des mêmes forces extérieures que la transformation directe; elle ne se composera pas des mêmes états traversés en sens contraire.

Prenons deux états 1 et 2 d'un système; supposons que

certaines forces puissent faire passer le système de l'état 1 à l'état 2, en traversant une suite d'état A, B, C, D; que d'autres forces puissent le faire passer de l'état 2 à l'état 1 en traversant d'autres états D', C', B', A'.

Entre les états 1 et 2, rangeons une suite d'états d'*équilibre* α, β, γ, δ, se succédant les uns aux autres d'une manière continue. Le système, placé dans chacun de ces états, y demeurerait éternellement. Cette suite d'états d'équilibre ne peut donc être parcourue par le système ni dans un sens, ni dans l'autre. *Elle ne représente pas une modification réalisable du système.*

Prenons la modification ABCD, qui fait passer le système de l'état 1 à l'état 2. Changeons graduellement les forces qui agissent sur le système pendant la transformation, de manière qu'elles s'approchent graduellement des forces qui en assureraient l'équilibre. Supposons que, par l'effet de cette opération, l'état que nous désignons par A tende vers α, que l'état que nous désignons par B tende vers β,... Nous aurons ainsi constitué une suite de transformations réalisables, propres à faire passer le système de l'état 1 à l'état 2 ; et cette suite de transformations aura pour forme limite la chaîne d'états d'équilibre $\alpha\beta\gamma\delta$ qui, elle, n'est pas une transformation réalisable.

De même, en modifiant graduellement les forces qui agissent sur le système pour le faire passer de l'état 2 à l'état 1, on pourra faire que la transformation D'C'B'A' se modifie d'une manière continue et admette pour forme limite la suite d'états d'équilibre $\delta\gamma\beta\alpha$, qui n'est pas une transformation réalisable.

Ainsi cette suite d'états d'équilibre, qui n'est parcourue dans aucune transformation réelle du système, est, en quelque sorte, la frontière commune des modifications qui conduisent le système de l'état 1 à l'état 2 et des modifications qui conduisent le système de l'état 2 à l'état 1. Modifiez infiniment peu cette suite d'états dans un certain sens, et vous obtenez une transformation allant de l'état 1 à l'état 2 ; modifiez-la infiniment peu en sens contraire et vous obtenez une transformation allant de l'état 2 à l'état 1. Cette suite d'états est ce qu'on appelle une *modification réversible.*

Ainsi la modification réversible est *une suite d'états d'équilibre ; elle est essentiellement irréalisable.* Ce n'est jamais que par la pensée que l'on peut faire subir à un système une semblable modification.

Reprenons l'exemple que nous avions choisi tout à l'heure. L'état 1 est représenté par un système contenant une certaine masse de vapeur en contact avec une certaine masse d'eau à la température de 100° sous la pression atmosphérique. L'état 2 diffère de l'état 1 en ce qu'une partie de l'eau s'est transformée en vapeur; la température est toujours de 100° et la pression est celle de l'atmosphère. Entre ces deux états, nous pouvons échelonner une infinité d'états d'équilibre ; dans chacun de ces états, le système est porté à la température de 100° et supporte la pression atmosphérique ; l'un quelconque de ces états diffère de celui qui le précède immédiatement dans la série en ce qu'une certaine masse infiniment petite est, dans le premier, à l'état liquide et, dans le second, à l'état de vapeur. Cette série d'états d'équilibre constitue une modification réversible allant de l'état 1 à l'état 2 ; faire subir au système cette modification, c'est une expression qu'il faut bien se garder de prendre au pied de la lettre ; cette expression signifie simplement que l'on porte son attention successivement sur ces divers états.

Cette notion de modification réversible est, assurément, fort abstraite ; mais il est impossible de traiter la thermodynamique sans en faire un constant usage ; nous devions donc commencer par la préciser.

II.

En 1824, Sadi-Carnot[1] publia un petit écrit sur les effets mécaniques de la chaleur. En s'appuyant d'une part sur l'impos-

---

(1) Sadi-Carnot, *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à augmenter cette puissance.* Paris, 1824 (Réimprimé dans les Annales de l'École normale supérieure, 2e série, t. I, 1872).

sibilité du mouvement perpétuel, d'autre part sur le principe, alors admis sans contestation, que la chaleur dégagée par un système qui subit une transformation est déterminée lorsqu'on connaît l'état initial et l'état final, il démontra un théorème d'une haute importance.

Le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail, en anéantissant l'un des deux postulats sur lesquels s'appuyait la démonstration de Sadi-Carnot, semblait, du même coup, devoir emporter son théorème. Heureusement, il n'en était rien. Le théorème de Carnot n'était pas incompatible avec le nouveau principe. Il pouvait au contraire être déduit du principe de l'équivalence de la chaleur et du travail joint à ce postulat : *la chaleur ne peut, d'elle-même, passer d'un corps froid à un corps chaud.*

Ce fut Clausius qui, dans un impérissable mémoire(1), concilia le théorème de Carnot avec le principe de l'équivalence. Mais Clausius ne se borna pas à réaliser cette œuvre, qui, à elle seule, lui assurerait l'admiration des physiciens. Il généralisa et transforma le théorème de Carnot(2) au point d'en faire l'un des principes les plus vastes et les plus féconds de la philosophie naturelle. C'est avec justice qu'on donne aujourd'hui le nom de *Principe de Carnot-Clausius* à la grande loi qu'il a établie.

Cette loi générale peut s'énoncer d'une manière très simple.

Imaginons qu'un système parcoure un *cycle fermé*, c'est-à-dire qu'il éprouve une suite de modifications le ramenant à l'état même d'où il est parti.

Ce cycle peut être regardé comme la succession d'une infinité de modifications infiniment petites $M_1, M_2, \ldots M_n$.

---

(1) R. Clausius, *Sur la force motrice de la chaleur et les lois qui s'en déduisent pour la théorie même de la chaleur*, 1850 (Mémoires sur la théorie mécanique de la chaleur, trad. Folie, t. I, mémoire I).

(2) R. Clausius, *Sur une autre forme du second principe de la théorie mécanique de la chaleur*, 1854 (loc. cit., t. I, mémoire IV). — *Sur l'application du principe de l'équivalence des transformations au travail intérieur*, 1862 (loc. cit., t. I, mémoire VI). — *Sur diverses formes des équations fondamentales de la théorie mécanique de la chaleur, qui sont commodes dans l'application*, 1865 (loc. cit., t. I, mémoire IX).

Pendant que le système éprouve la modification infiniment petite M_1, il dégage une quantité de chaleur infiniment petite Q_1 ; il est porté à une température absolue que nous supposerons la même dans toute sa masse et que nous nommerons T_1.

Pendant que le système éprouve la modification infiniment petite M_2, il dégage une quantité de chaleur Q_2 ; il est porté à la température absolue T_2 ; et ainsi de suite.

Formons la somme

$$(1) \qquad \frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}+\cdots+\frac{Q_n}{T_n}.$$

Si toutes les modifications qui composent le cycle sont réversibles, cette somme est égale à 0; on a l'égalité

$$(2) \qquad \frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}+\cdots+\frac{Q_n}{T_n}=0.$$

Si les modifications qui composent le cycle sont toutes réalisables; ou bien si certaines d'entre elles sont réalisables et les autres réversibles, cette somme est positive; on a l'inégalité

$$(3) \qquad \frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}+\cdots+\frac{Q_n}{T_n}>0.$$

Ces propositions s'appliquent seulement à un cycle fermé, à une série de modifications ramenant le corps à son état initial. Nous allons maintenant les transformer de manière à les appliquer à une modification qui amène le système à un état final différent de l'état initial.

Considérons d'abord une *modification réversible* qui fasse passer le système de l'état 1 à l'état 2. Divisons cette modification en une suite de modifications infiniment petites $M_1, M_2, \ldots M_n$. Que savons nous au sujet de la somme

$$\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}+\cdots+\frac{Q_n}{T_n}$$

relative à cette modification?

L'analyse mathématique, en s'appuyant sur le théorème, relatif aux cycles fermés et réversibles, qu'exprime l'égalité (1), nous donne la proposition suivante :

Il existe une certaine quantité S, dont la valeur est connue sans ambiguïté lorsque l'état du système est déterminé; qui, par conséquent, reprend la même valeur lorsque le système reprend le même état; et cette quantité est telle que, pour toute modification réversible menant le système de l'état *a* à l'état *b*, on puisse écrire

$$(4) \qquad \frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}+\cdots+\frac{Q_n}{T_n}=S_a-S_b.$$

La quantité S a reçu de Clausius(1) le nom d'*entropie du système*; dans l'état *a*, l'entropie du système a la valeur S_a; dans l'état *b*, l'entropie du système a la valeur S_b. Moyennant cette dénomination, l'égalité (4) peut s'énoncer ainsi :

La somme

$$\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}+\cdots+\frac{Q_n}{T_n},$$

relative à une modification réversible quelconque, est égale à la diminution que l'entropie du système subit par l'effet de cette modification.

Cette proposition renferme comme cas particulier la proposition relative à un cycle fermé réversible. Un cycle fermé, en effet, est une modification dans laquelle l'état final *b* coïncide avec l'état initial *a*. Dans ce cas, S_b est égal à S_a et l'égalité (4) redonne l'égalité (2).

Considérons maintenant une *modification réalisable*, faisant passer le système de l'état *a* à l'état *b*. Décomposons cette modification en *n* modifications infiniment petites $M_1, M_2, \ldots M_n$. Que pourrons nous dire au sujet de la quantité

$$\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}+\cdots+\frac{Q_n}{T_n}$$

relative à cette modification ?

Prenons une modification *réversible* propre à ramener le système de l'état *b* à l'état *a*. Cette modification se décompose en

(1) Clausius, *Mémoires sur la théorie mécanique de la chaleur*. Trad. Folie, t. I, p. 411.

une suite de modifications infiniment petites $M'_1, M'_2, \dots M'_p$. En vertu de l'égalité (4), on a

$$\frac{Q'_1}{T'_1} + \frac{Q'_2}{T'_2} + \cdots + \frac{Q'_p}{T'_p} = S_b - S_a.$$

D'autre part, la suite des modifications $M_1, M_2, \dots M_n, M'_1, M'_2, \dots M'_p$ forme un cycle fermé ramenant le système à son état initial a. Ce cycle est formé en partie de modifications réalisables, en partie de modifications réversibles. On a donc, d'après l'inégalité (3),

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \cdots + \frac{Q_n}{T_n} + \frac{Q'_1}{T'_1} + \frac{Q'_2}{T'_2} + \cdots + \frac{Q'_p}{T'_p} > 0.$$

Ces deux relations donnent

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \cdots + \frac{Q_n}{T_n} + S_b - S_a > 0$$

ou bien, en désignant par P une quantité qui est certainement positive,

$$(5) \qquad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \cdots + \frac{Q_n}{T_n} = S_a - S_b + P.$$

Telle est l'égalité qui caractérise une modification réalisable quelconque menant le système de l'état a à l'état b.

Cette quantité P, dont nous ne savons rien, si ce n'est qu'elle est positive, a reçu de Clausius le nom de *transformation non compensée* relative à la modification qui fait passer le système de l'état a à l'état b.

Nous avons vu que *la transformation non compensée relative à une modification réalisable quelconque était positive.* Si nous comparons l'égalité (4) à l'égalité (5), nous voyons qu'*une modification réversible est accompagnée d'une transformation non compensée égale à* 0.

Nous donnerons à la quantité $(S_a - S_b)$, qui se réduit à 0 pour tout cycle fermé, le nom de *transformation compensée* relative à la modification qui fait passer le système de l'état a à l'état b.

Un caractère fondamental distingue la transformation compensée de la transformation non compensée. Pour connaître la

transformation compensée qui accompagne une modification subie par un système, il suffit de connaître l'état initial et l'état final du système. Au contraire, pour connaître la transformation non compensée, il faut en général connaître toute la suite des états intermédiaires que le système a traversés, et les actions auxquelles il était soumis pendant qu'il les traversait.

III.

Les lois que nous venons d'énoncer conduisent à de bien importantes conséquences.

Imaginons qu'un système matériel soit absolument isolé dans l'espace. Autour de lui, il n'y a ni matière pondérable, ni éther. Rien ne peut lui fournir de chaleur, soit par conductibilité, soit par rayonnement; rien ne peut lui en enlever.

Ce système éprouve une certaine modification qui le fait passer de l'état *a* à l'état *b*. Dans chacune des modifications élémentaires en lesquelles se décompose la modification considérée, l'échange de chaleur entre le milieu et l'extérieur, qui est rigoureusement vide, se réduit à 0. On a donc

$$Q_1 = 0, \qquad Q_2 = 0, \ldots Q_n = 0,$$

et, par conséquent,

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \cdots + \frac{Q_n}{T_n} = 0.$$

Alors, l'égalité (5) nous donne

$$S_a - S_b + P = 0,$$

ou

$$S_b - S_a = P.$$

Si nous nous souvenons que toute modification réalisable du système correspond à une transformation non compensée P qui est positive, nous voyons que S_b est supérieur à S_a; dans la modification considérée, l'entropie du système a augmenté.

Qu'est-il advenu en même temps de l'énergie du système?

Le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail s'ex-

prime, en laissant de côté la force vive des mouvements sensibles, par l'égalité

$$(6) \qquad EQ = E(U_a - U_b) + \mathfrak{T}_e,$$

dans laquelle E est l'équivalent mécanique de la chaleur ;

Q la quantité de chaleur dégagée dans la transformation ;

$\mathfrak{T}_e$ le travail effectué par les forces extérieures ;

U_a la valeur initiale de l'énergie interne ;

U_b la valeur finale de l'énergie interne.

Or, notre système isolé dans l'espace ne peut ni absorber, ni dégager de chaleur ; Q est donc égal à 0. Il en est de même de $\mathfrak{T}_e$, puisqu'aucun corps extérieur n'agit sur le système. L'égalité précédente devient donc :

$$U_a - U_b = 0.$$

L'énergie interne du système a la même valeur à la fin de la modification qu'au commencement.

Ainsi, *si l'on envisage un système absolument isolé dans l'espace, toute modification réalisable de ce système présente les deux caractères suivants :*

1° *Elle laisse constante son énergie.*

2° *Elle augmente son entropie.*

Clausius assimile l'univers entier à un semblable système, isolé au milieu d'un espace vide, et il énonce (1) les deux propositions suivantes :

L'énergie de l'univers est constante.

L'entropie de l'univers tend vers un maximum.

Ce dernier énoncé présentait, sous une forme précise, une conséquence que Sir W. Thomson (2) avait déjà déduite du principe de Carnot-Clausius : à savoir que, dans l'univers, toutes les modifications qui se produisent ont, en quelque sorte, une même tendance.

---

(1) R. Clausius, *Sur diverses formes des équations fondamentales de la théorie mécanique de la chaleur qui sont commodes dans l'application*, 1865 (Mémoires sur la théorie mécanique de la chaleur, trad. Folie, t. I, p. 420).

(2) W. Thomson, *On a universal tendancy in nature to the dissipation of mechanical energy* (Philosophical magazine, 4e série, t. IV, p. 304, 1852).

La portée métaphysique des deux lois énoncées par Clausius semblait considérable. Ces lois, il est vrai, prêtaient à des critiques; le philosophe était en droit de se demander jusqu'à quel point l'univers était assimilable à un système de corps enfermé dans une surface finie et séparé par cette surface d'un espace absolument vide. Mais, si ces critiques étaient de nature à mettre en doute les conséquences qu'une cosmologie hasardée avait énoncées, l'attention du moins ne pouvait manquer d'être vivement attirée vers les propositions solidement établies dont ces conséquences avaient été tirées.

M. Hortsmann eut l'idée de prendre ces propositions comme fondements d'une mécanique chimique. Le 11 octobre 1873, il communiquait un mémoire(1) qui débutait ainsi :

« W. Thomson a, le premier, fait remarquer cette conséquence de la théorie mécanique de la chaleur, que l'ensemble des phénomènes naturels a pour effet de conduire le monde vers un état limite ; si cet état était atteint, toute modification deviendrait impossible. L'immobilité et la mort règneraient partout ; la fin du monde serait arrivée ! »

« Clausius est parvenu à donner à cette conséquence une forme mathématique en composant une grandeur, l'entropie, qui *augmente* continuellement par l'effet de *toutes les modifications* qui se produisent dans la nature, et qu'aucune force naturelle connue ne peut rendre *plus petite*. L'état limite serait atteint lorsque l'*entropie de l'univers serait devenue aussi grande que possible*. Il ne pourrait plus se produire alors que des phénomènes dans lesquels l'entropie reste constante, par exemple des mouvements stationnaires analogues à ceux que nous attribuons aux dernières particules d'un corps de température constante. »

« Dans ma manière de voir, l'état limite qui s'établit dans les phénomènes de dissociation admet la même cause ; il se produit lorsque l'entropie a pris la plus grande valeur qu'elle puisse avoir *pour toutes les modifications que l'on peut imaginer*.

---

(1) Hortsmann, *Theorie der Dissociation* (Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie, t. CLXX, p. 192, 1873).

Notre problème est donc résolu si l'on sait dans quelles circonstances et de quelle manière l'entropie est modifiée par les phénomènes que l'on considère. »

Ainsi, tout phénomène chimique accompli dans un système donné doit contribuer à augmenter l'entropie de l'univers. Si le système est ainsi constitué qu'aucun phénomène chimique ne s'y puisse produire sans entraîner une diminution de l'entropie de l'univers, le système est en équilibre.

Mais, pour déterminer les conditons de cet équilibre, sera-t-il nécessaire de considérer l'univers entier et d'en calculer l'entropie ? La méthode risquerait fort de dépasser notre portée. Heureusement, il n'en est rien. Sans doute, l'univers entier influe sur chacun des systèmes matériels que notre pensée peut y découper. Mais, tous les corps qui forment l'univers n'exercent pas sur lui une influence du même ordre. L'influence que beaucoup exercent est si faible que nous ne l'apercevons pas, et nous pouvons pratiquement, dans la plupart des questions, raisonner comme si l'univers était composé de notre système et de quelques-uns des corps qui l'environnent immédiatement, qui le compriment, qui lui enlèvent ou lui cèdent de la chaleur. C'est alors à l'ensemble formé par notre système et par ces quelques corps, et non pas à l'univers entier, que nous appliquerons cette proposition :

Un système de corps, absolument isolé dans l'espace, est en équilibre si aucun des changements qui y pourraient survenir ne fait croître son entropie.

Cette phrase renferme la mécanique chimique actuelle tout entière.

De ce principe, M. Hortsmann a déduit un grand nombre de conséquences applicables aux phénomènes de dissociation. Nous ne pouvons, dans ce livre destiné à exposer l'enchaînement et la filiation des idées générales, énumérer les problèmes particuliers qu'il a traités et discuter les solutions qu'il a proposées. Qu'il suffise de savoir que si les conclusions du mémoire de M. Hortsmann ont été grandement étendues et généralisées par les travaux qui ont été composés ensuite, elles n'ont été corrigées qu'en des points d'une importance secondaire.

IV.

Les travaux de Clausius et de M. Hortsmann ont posé le principe sur lequel repose aujourd'hui la mécanique chimique. Ce principe : *Un système de corps, absolument isolé dans l'espace, est en équilibre si aucun des changements qui y pourraient survenir n'est capable d'accroître son entropie*, n'a subi, dans le fond, ni correction, ni modification; mais il a subi, dans sa forme, d'heureuses modifications ; ou, plutôt, il a été remplacé par un principe équivalent d'une application plus facile.

Quels sont les inconvénients de l'énoncé précédent ?

En premier lieu, lorsqu'on veut en faire usage, il est nécessaire d'isoler par la pensée non pas seulement les corps qui forment le système chimique dont on cherche les conditions d'équilibre, mais encore tous les corps dont l'entropie peut être modifiée par les réactions produites au sein de ce système.

Or l'énumération complète de tous les corps qui doivent être ainsi adjoints au système proposé pour former l'ensemble auquel s'appliquera le principe précédent, peut, dans certains cas, présenter des difficultés, prêter à des omissions, et, par conséquent, conduire à des résultats erronés.

Il est donc désirable que ce principe soit remplacé par un autre dans lequel l'influence exercée par les corps extérieurs au système étudié se figure d'une manière plus explicite et plus aisée à évaluer dans chaque cas particulier.

D'autre part, le principe précédent présente un autre défaut, d'une nature plus théorique. Il ne met pas nettement en évidence l'analogie entre la mécanique chimique et la mécanique rationnelle; et, depuis Berthollet, tous ceux qui ont contribué au progrès de la mécanique chimique ont été guidés par l'idée que les lois fondamentales de ces deux sciences devaient se présenter sous des formes semblables.

Voyons comment le principe fondamental de la statique chimique peut être mis sous une forme qui évite ces reproches.

Reprenons l'égalité (5), fondement de tout ce qui a été établi au paragraphe précédent,

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \cdots + \frac{Q_n}{T_n} = S_a - S_b + P, \tag{5}$$

et voyons ce que devient cette égalité lorsqu'on l'applique à une modification *isothermique*, c'est à dire à une modification durant laquelle la empérature du système garde partout la même valeur constante T.

Pour une semblable modification, nous aurons :

$$T_1 = T_2 = \cdots = T_n = T,$$

en sorte que le premier membre de l'égalité (5) pourra s'écrire :

$$\frac{Q_1 + Q_2 + \cdots + Q_n}{T}.$$

Or, $(Q_1 + Q_2 + \cdots + Q_n)$ est la somme des quantités de chaleur dégagées par le système pendant les diverses modifications élémentaires M_1, M_2 ,.... M_n qui composent la modification totale ; cette somme est évidemment égale à la quantité de chaleur Q dégagée par le système pendant toute la modification. L'égalité (5) devient donc, pour une *modification isothermique*,

$$\frac{Q}{T} = S_a - S_b + P$$

ou

$$Q = T(S_a - S_b) + TP. \tag{7}$$

Le premier membre de cette égalité (7) étant une quantité de chaleur, les deux termes qui composent le second membre doivent être des grandeurs de la même espèce qu'une quantité de chaleur; il est naturel d'appeler la première, $T(S_a - S_b)$, la *quantité de chaleur compensée* dégagée dans la modification isothermique, et la seconde, TP, la *quantité de chaleur non compensée* dégagée dans la même modification.

La première, la quantité de chaleur compensée, a une grandeur déterminée lorsqu'on connaît l'état initial *a* et l'état final *b* entre lesquels la modification est menée. Il n'en est pas de même de la

seconde ; comme la quantité P, elle ne peut être déterminée que si l'on connaît non seulement les deux états extrêmes a et b, mais encore tous les états intermédiaires que le système a traversés et les forces extérieures qui ont obligé le système à passer de chacun de ces états au suivant.

Ces deux quantités de chaleur se distinguent par un autre caractère plus essentiel encore.

Le signe de la quantité de chaleur compensée n'a rien de forcé ; si une modification isothermique qui conduit le système de l'état a à l'état b dégage une quantité de chaleur compensée positive, inversement, une modification conduisant le système de l'état b à l'état a dégagera une quantité de chaleur compensée négative et égale à la précédente en valeur absolue ; en d'autres termes, elle absorbera autant de chaleur compensée que la première en a dégagé.

Au contraire, *la quantité de chaleur non compensée que dégage une modification isothermique réalisable quelconque est une quantité essentiellement positive.*

Multiplions les deux membres de l'égalité (7) par l'équivalent mécanique de la chaleur E ; cette égalité deviendra

$$\text{EQ} = \text{ET}\,(\text{S}_a - \text{S}_b) + \text{ETP}. \tag{7bis}$$

Le premier membre de cette égalité, produit d'une quantité de chaleur par l'équivalent mécanique de la chaleur, est une grandeur de la même espèce qu'un travail ; il en est donc de même de chacun des deux termes qui composent le second membre. Nous donnerons au premier,

$$\vartheta = \text{ET}\,(\text{S}_a - \text{S}_b), \tag{8}$$

le nom de *travail compensé* accompli dans la modification isothermique considérée et au second,

$$\tau = \text{ETP}, \tag{8bis}$$

le nom de *travail non compensé*.

Chacun de ces deux travaux présente naturellement les mêmes caractères que la quantité de chaleur à laquelle il est équivalent. En particulier, on peut énoncer cette proposition fondamentale :

Toute modification isothermique réalisable engendre un travail non compensé positif.

Cette proposition va nous donner le criterium auquel nous reconnaîtrons qu'un système pris à une température donnée, dans un état donné, est en équilibre.

Supposons que l'on examine toutes les modifications isothermiques infiniment petites qui seraient susceptibles, si elles se réalisaient, de faire sortir le système de l'état où il se trouve ; calculons le travail non compensé engendré par chacune de ces modifications *virtuelles*; si toutes ces modifications correspondent à un travail non compensé nul ou négatif, aucune d'elles n'est réalisable ; le système ne peut sortir de l'état où il se trouve ; il y demeure forcément en équilibre. Ainsi se trouve établi ce théorème :

Un système, pris dans un état donné, à une température donnée, est un équilibre, si toutes les modifications isothermiques virtuelles de ce système correspondent à un travail non compensé nul ou négatif.

Or, quelle est, en mécanique rationnelle, la proposition générale qui sert à déterminer les conditions d'équilibre d'un système quelconque ? Cette proposition est le célèbre principe des vitesses virtuelles qui, nous l'avons déjà vu, s'énonce ainsi :

Un système mécanique, pris dans un état donné, est en équilibre si toutes les modifications virtuelles de ce système correspondent à un travail nul ou négatif des forces qui lui sont appliquées.

Voilà, mise en complète lumière, l'analogie entre la statique chimique d'une part et la statique mécanique de l'autre; analogie qui n'était pas en évidence dans l'énoncé de M. Hortsmann, bien que son principe, nous le répétons, fût, au fond, identique au précédent. Le travail non compensé joue, en thermodynamique, le même rôle que le travail des forces en mécanique.

Le travail non compensé accompli dans une modification qui fait passer le système de l'état a à l'état b est exprimé par l'égalité suivante, obtenue en comparant entre elles les égalités (7bis) et (8bis) :

$$\tau = \mathrm{EQ} - \mathrm{ET}\,(\mathrm{S}_a - \mathrm{S}_b).$$

Mais le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail, exprimé par l'égalité (6), nous donne

$$EQ = E(U_a - U_b) + \mathfrak{T}_e.$$

Ces deux égalités nous permettent d'écrire

$$(9) \qquad \tau = E(U_a - TS_a) - E(U_b - TS_b) + \mathfrak{T}_e.$$

Cette égalité (9) donne lieu à plusieurs remarques importantes.

Elle nous montre, en premier lieu, que le nouveau principe de la mécanique chimique fait intervenir d'une manière très explicite et très simple la considération des corps extérieurs au système; pour appliquer ce principe, il suffit de connaître l'expression du travail effectué par les forces que ces corps exercent sur le système, sans qu'il soit nécessaire de pénétrer d'une manière plus détaillée dans l'analyse des transformations que ces corps éprouvent. Par là, le nouveau principe évite l'un des reproches que l'on pouvait adresser au principe de M. Hortsmann.

En second lieu, l'égalité (9) nous montre que, pour former l'expression du travail non compensé engendré dans une modification isothermique, il n'est pas nécessaire de chercher séparément la variation de l'énergie interne et la variation de l'entropie; il suffit de calculer la variation subie par une certaine quantité entièrement déterminée lorsqu'on connaît l'état du système; c'est la quantité :

$$(10) \qquad F = E(U - TS).$$

Or cette quantité joue en thermodynamique un rôle tout à fait fondamental. Toute équation que fournit la thermodynamique est, en dernière analyse, l'énoncé d'une propriété de cette fonction F. Lorsqu'on la connaît, on peut, par des opérations mathématiques régulières, déterminer l'énergie interne et l'entropie du système, les forces extérieures qu'il faut lui appliquer pour le maintenir en équilibre, la quantité de chaleur qu'il faut lui fournir pour élever sa température ou pour lui faire subir quelque changement d'état, la dilatation ou la contraction qui accompagne ce changement d'état, en un mot toutes les

propriétés mécaniques ou thermiques du système. La connaissance des valeurs que cette quantité F prend pour les divers états du système *caractérise* donc ce système. Aussi cette fonction a-t-elle été nommée la *fonction caractéristique du système* par M. Massieu qui, le premier, l'a considérée et en a établi les principales propriétés(1).

L'introduction de la fonction F, définie par l'égalité (10), dans l'égalité (9) donne à celle-ci la forme suivante :

$$(9^{bis}) \qquad \tau = F_a - F_b + \mathfrak{T}_e$$

Cette égalité nous montre que le travail non compensé accompli durant une modification isothermique d'un système peut se scinder en deux parties :

La première partie, $\mathfrak{T}_e$, n'est autre que le travail des forces extérieures appliquées au système.

La seconde partie $(F_a - F_b)$, dépend uniquement du changement subi par l'état interne du système ; pour la calculer, il est inutile de rien connaître des corps étrangers au système ni des actions qu'ils exercent sur le système ; il est naturel de donner à cette seconde partie le nom de *travail non compensé interne.*

Ce travail non compensé interne présente un caractère essentiel ; il est égal à la diminution subie dans la modification par une quantité qui prend une valeur bien déterminée lorsque le système se trouve dans un état déterminé, la quantité F. Or, en mécanique, lorsque le travail qu'un groupe de forces, appliquées à un système, effectue dans une modification du système est égal à la diminution subie par une certaine quantité dont la valeur dépend uniquement de l'état du système, on dit que ce groupe de forces admet un potentiel ; ce potentiel est la fonction dont la diminution représente le travail effectué. N'est-il pas naturel d'adopter ici une dénomination analogue, et de donner à la quantité F le nom de *potentiel thermodynamique interne ?*

---

(1) F. Massieu, *Sur les fonctions caractéristiques* (Comptes Rendus, t. LXIX, pp. 858 et 1057, 1869). *Mémoire sur les fonctions caractéristiques des divers fluides et sur la théorie des vapeurs* (Savants Etrangers, t. XXII, année 1876).

L'égalité (9bis) exprime donc que *le travail non compensé total, accompli dans une modification isothermique, est la somme du travail des forces extérieures et de la diminution subie par le potentiel thermodynamique interne.*

Si l'on se souvient alors du principe que nous avons établi, il y a un instant, et d'après lequel les propositions de la statique mécanique deviennent les propositions de la statique thermodynamique, pourvu que l'on remplace le travail des forces par le travail non compensé, on arrive à cette conséquence :

Il y a analogie absolue entre les lois de l'équilibre établies en thermodynamique et la statique d'un système mécanique dans lequel les forces intérieures admettent un potentiel; le même rôle est joué, dans cette théorie-ci par le potentiel des forces intérieures et, dans celle-là, par le potentiel thermodynamique interne.

Le travail des forces extérieures n'admet pas, en général, de potentiel. Pour connaître la grandeur de ce travail, il ne suffit pas de connaître l'état initial et l'état final du système ; il faut encore connaître la suite des états intermédiaires que le système a traversés.

Mais, dans certains cas particuliers, ce travail est égal à la diminution subie par une certaine quantité dont la valeur dépend uniquement de l'état du système; il admet un potentiel. Quelques uns de ces cas particuliers se trouvent être ceux qui intéressent au plus haut degré le chimiste.

En voici un premier exemple : Un système, sur lequel l'action de la pesanteur est négligeable, est enfermé dans un vase clos, en sorte que son volume ne peut varier durant les modifications qu'il éprouve. Les forces extérieures appliquées à un pareil système n'effectuent aucun travail ; ce travail nul peut être regardé comme la diminution d'une quantité invariable quelconque ; on peut donc dire que, dans ce cas, les forces extérieures admettent pour potentiel une quantité invariable quelconque.

En voici un second exemple : Un système est soumis, durant toutes les modifications qu'il éprouve, à une pression extérieure constante, la pression atmosphérique par exemple; soit Π la valeur de cette pression. Lorsque le volume V de ce système

passe de la valeur V_a à la valeur V_b, les forces extérieures appliquées au système effectuent un travail

$$\mathcal{T}_e = \Pi (V_a - V_b) = \Pi V_a - \Pi V_b;$$

on voit que ce travail est la diminution subie, durant la modification, par la quantité ΠV, dont la valeur est connue lorsqu'on connaît l'état du système; en d'autres termes, les forces extérieures admettent pour potentiel la quantité ΠV.

Plaçons nous dans un de ces cas particuliers où *les forces extérieures appliquées au système admettent un potentiel* et soit Ω ce potentiel; lorsque le système passera de l'état a à l'état b, les forces extérieures effectueront un travail donné par l'égalité

$$\mathcal{T}_e = \Omega_a - \Omega_b,$$

en sorte que, d'après l'égalité (9bis), le travail non compensé total, correspondant à la même modification, sera donné par l'égalité

$$(10) \qquad \tau = (F_a + \Omega_a) - (F_b + \Omega_b).$$

Ainsi, *dans ce cas, le travail non compensé total accompli durant une modification du système est égal à la diminution que subit, par suite de cette modification, une quantité*

$$(10^{bis}) \qquad \Phi = F + \Omega$$

dont la valeur dépend uniquement de l'état du système. Nous donnerons à cette quantité le nom de *potentiel thermodynamique total.*

Nous savons que toute transformation isothermique qui engendre un travail non compensé nul ou négatif est irréalisable; si nous appliquons cette proposition à un système qui admet un potentiel thermodynamique total, nous obtenons le théorème suivant :

Un système est en équilibre stable si la valeur du potentiel thermodynamique total de ce système est un minimum parmi toutes les valeurs que la même quantité peut prendre à la même température.

Cette proposition est analogue à celle que l'on démontre en mécanique et qui s'applique aux systèmes soumis à des forces

admettant un potentiel : *Un tel système est en équilibre stable lorsque le potentiel des forces auxquelles il est soumis a une valeur minima.*

L'analogie entre la statique chimique et la statique mécanique est complète.

V.

La plupart des théorèmes précédents sont démontrés, par des voies un peu différentes, dans un mémoire capital(1) publié en 1875 par M. J. Willard Gibbs. M. Gibbs les établit en partant de considérations analogues à celles qui ont guidé M. Hortsmann.

Il remarque que toute transformation réalisable d'un système isolé possède ce double caractère de ne pas faire varier son énergie interne et d'accroître son entropie ; en sorte que l'on est assuré de l'équilibre d'un semblable système si l'on reconnaît que toute modification qui laisse à l'énergie interne une valeur constante impose à l'entropie une variation nulle ou positive.

C'est de ce théorème que M. Gibbs a déduit les innombrables résultats qui le placent, avec Clausius et M. Hortsmann, au nombre des créateurs de la mécanique chimique moderne; aussi est ce très justement que M. Gibbs a donné comme épigraphe à son œuvre les deux célèbres propositions de Clausius :

« *Die Energie der Welt ist constant.* »

« *Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.* »

Quelques années plus tard, M. H. von Helmholtz redonna, de son côté, la plupart de ces théorèmes, dans un mémoire(2) qui a vivement attiré l'attention sur le rôle que la thermodynamique doit jouer dans la mécanique chimique; il les rattachait à un principe essentiellement équivalent à celui de M. Hortsmann, mais de forme un peu différente.

---

(1) J. Willard Gibbs, *On the equilibrium of heterogeneous substances* (Transactions of Connecticut Academy, t. III, p. 108, 1875).

(2) H. von Helmholtz, *Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge* (Sitzungsber. der Berliner Akademie, 1882, p. 22).

Pour rattacher ce principe aux considérations que nous venons de développer, reprenons l'égalité

$$(9^{bis}) \qquad \tau = F_a - F_b + \mathfrak{T}_e$$

et transformons la légèrement.

Supposons que le système dont nous étudions les modifications soit employé comme source de travail. Le travail qu'il aura *fourni*, c'est le travail qu'il aura *subi* changé de signe ; ce sera donc la quantité

$$\mathfrak{T}'_e = - \mathfrak{T}_e.$$

D'après l'égalité (9bis), on aura

$$\mathfrak{T}'_e = F_a - F_b - \tau.$$

Dans toute modification réalisable, τ est positif ; $\mathfrak{T}'_e$ est donc inférieur à $(F_a - F_b)$. Ainsi, *lorsqu'un système subit une modification isothermique réalisable quelconque, la quantité de travail mécanique qu'il fournit est inférieure à la diminution subie par le potentiel thermodynamique interne ; cette dernière quantité est la limite supérieure des valeurs que peut atteindre la première.*

Ce théorème paraît avoir été aperçu pour la première fois par Maxwell(1). Maxwell avait donné tout d'abord à la quantité F le nom d'entropie. Dans la quatrième édition de son livre, il lui donna le nom d'*énergie disponible* (available energy) qui avait été, je crois, proposé par M. Gibbs(2). M. H. von Helmholtz a donné à la quantité F un nom analogue ; il la nomme l'*énergie libre* (*freie Energie*).

Le théorème que nous venons d'énoncer conduit immédiatement à ce résultat qu'un système sera en équilibre dans un certain état si toute modification virtuelle issue de cet état a pour effet de lui faire produire un travail mécanique égal ou supérieur à la diminution de l'énergie libre. On retrouve ainsi sans peine le théorème fondamental établi au paragraphe IV.

---

(1) J. Clerk Maxwell, *Theory of heat*, p. 186 (Londres, 1871).

(2) J. W. Gibbs, A *method of geometrical representation of the thermodynamic properties of substances by means of surfaces* (Transactions of Connecticut Academy, t. II, p. 400, 1875).

Nous pensons que l'ordre suivi dans ce paragraphe met en lumière, mieux que les méthodes de M. Gibbs, de Maxwell et de M. H. von Helmholtz, l'étroite analogie des lois de la thermodynamique avec les lois de la statique; c'est la raison qui nous l'a fait adopter(1).

VI.

Donner à la mécanique chimique une forme qui fasse ressortir cette analogie, c'est le but que s'étaient proposé ceux qui, les premiers ont cherché à constituer cette branche de la science.

Déjà Berthollet écrivait : « il est naturel de penser que plus les principes auxquels parviendra la théorie chimique auront de généralité, plus ils auront d'analogie avec ceux de la mécanique; mais ce n'est que par la voie de l'observation qu'ils doivent atteindre à ce degré que déjà l'on peut indiquer. »

Cette même idée, nous la retrouvons exprimée par M. Thomsen « en chimie, comme en mécanique, une modification d'un système de corps n'est possible que si la somme de tous les moments virtuels relatifs à la modification considérée est positive. »

C'est l'idée de cette analogie à établir qui donne l'unité aux diverses tentatives faites pour établir la mécanique chimique et qui, malgré la divergence des théories proposées, établit entre elles le lien d'une sorte de tradition.

Pour les chimistes du siècle dernier et du commencement de ce siècle, pour Berthollet en particulier, qu'est ce que l'équilibre chimique ? C'est l'équilibre entre les forces extérieures qui sollicitent un système et les forces intérieures qui agissent entre ses différentes parties ; ces forces admettent un potentiel ; mais si l'existence de ce potentiel est admise, la forme en est inconnue,

---

(1) P. Duhem, *Sur le potentiel thermodynamique et la théorie de la pile voltaïque* (Comptes Rendus, t. XCIX, p. 1113, 1884). — *Le potentiel thermodynamique et ses applications à la mécanique chimique et à la théorie des phénomènes électriques*, Paris, 1886.

et, par conséquent, on ne peut donner le développement rationnel de la théorie, ni partant, la soumettre au contrôle de l'expérience; la détermination du potentiel des forces intérieures apparaît comme le grand desideratum de la théorie de l'affinité.

La thermochimie est une première tentative pour combler ce desideratum; pour M. J. Thomsen, le potentiel des forces intérieures est proportionnel à l'énergie interne du système. Le travail de toutes les forces, tant intérieures qu'extérieures, qui déterminent les phénomènes chimiques est mesuré par la chaleur que la modification dégage. Lorsque toute modification virtuelle du système entraîne une absorption de chaleur ou ne met en jeu aucun effet thermique, le système est en équilibre.

Prenons comme analogue au potentiel des forces intérieures non plus le produit EU de l'énergie interne par l'équivalent mécanique de la chaleur, mais le potentiel thermodynamique interne, et la théorie de M. J. Thomsen devient celle de M. Hortsmann et de M. Gibbs; le rôle que la thermochimie attribue à la quantité totale de chaleur mise en jeu dans une modification, la théorie nouvelle l'attribue à la seule quantité de chaleur non compensée.

Si donc le système thermochimique n'est plus soutenable aujourd'hui; s'il doit céder la place à la mécanique chimique fondée sur la thermodynamique, du moins doit on reconnaître qu'il a été comme le précurseur de celle-ci; c'est l'honneur que l'on peut réclamer à juste titre pour M. J. Thomsen.

CHAPITRE X.

La pile voltaïque

I.

Entre le développement du principe fondamental de la mécanique chimique et le développement de la théorie de la pile voltaïque, il existe un parallélisme si parfait que l'exposé de l'un ne peut être séparé de l'exposé de l'autre.

La première loi qui ait été énoncée sur le dégagement de chaleur dont une pile est le siège est la suivante :

La quantité de chaleur dégagée, pendant l'unité de temps, dans un circuit où une pile voltaïque entretient un courant est égale à la quantité de chaleur Q *que dégagerait la réaction chimique dont la pile est le siège pendant l'unité de temps, si cette réaction ne produisait aucun courant.*

Il serait sans doute fort difficile de citer le premier physicien qui ait conçu, d'une manière plus ou moins nette, cette loi si simple. Le premier énoncé formel qui en ait été donné est dû, croyons-nous, à M. H. von Helmholtz(1) et date de 1847 ; voici en quels termes M. H. von Helmholtz en donne la formule et la justification : « Si l'on considère une pile en activité pendant un certain laps de temps, on n'y observe aucune modification, sinon dans la composition chimique et dans les quantités de chaleur

---

(1) H. von Helmholtz. *Ueber die Erhaltung der Kraft*, p. 48 (Berlin, 1847). — von Helmholtz, *Wissenschaftliche Abhandlungen*, t. I, p. 49.

mises en jeu; la loi de la conservation de l'énergie exige donc que la chaleur réellement mise en jeu pendant ce laps de temps soit égale à la chaleur que mettraient en jeu les réactions chimiques produites pendant ce temps. »

Cette loi fut soumise par P. A. Favre(1) au contrôle de l'expérience. A cet effet, il plaça dans un calorimètre une pile dont les pôles étaient réunis par un conducteur de résistance variable, et il compara la quantité de chaleur accusée par le calorimètre pendant qu'une certaine réaction se produisait au sein de la pile à la quantité de chaleur que fournirait la même réaction si elle se produisait sans engendrer aucun courant. L'égalité qui se manifesta constamment entre ces deux quantités amena Favre à la conclusion suivante : « Le dégagement de chaleur produit par le passage de l'électricité voltaïque à travers les conducteurs métalliques est rigoureusement complémentaire de la chaleur confinée dans les élements d'un couple, pour former une somme égale à la chaleur totale correspondant uniquement aux réactions chimiques. »

Cette loi est aujourd'hui reçue comme certaine par les physiciens.

II.

Une pile électrique ayant une force électromotrice $\mathcal{E}$ et une résistance intérieure r, détermine, dans un conducteur interpolaire de résistance R, un courant dont l'intensité J est donnée par la formule

$$J = \frac{\mathcal{E}}{R + r}. \tag{1}$$

Le conducteur interpolaire, que nous supposerons formé d'un métal homogène ayant en tous ses points la même tempé-

---

(1) P. A. Favre. *Note sur les effets calorifiques développés dans le circuit voltaïque dans leur rapport avec l'action chimique qui donne naissance au courant* (Comptes-Rendus, t. XXXVI, p. 342, 1853; t. XXXIX, p. 1212, 1854; t. XLV, p. 56, 1857). — *Recherches thermiques sur les courants hydroélectriques* (Annales de chimie et de physique, t. XL, p. 293, 1854).

rature, est le siège d'un dégagement de chaleur. D'après une loi découverte par M. Joule, vérifiée par les travaux de Lenz et d'Edm. Becquerel, la quantité de chaleur que le conducteur dégage par unité de temps a pour valeur

$$(2) \qquad q = \frac{1}{E} RJ^2,$$

E étant l'équivalent mécanique de la chaleur.

La pile en activité dégage aussi de la chaleur. L'analogie avec ce qui se passe dans le rhéophore, des expériences incomplètement interprétées, conduisirent tout d'abord les physiciens à admettre l'exactitude de la proposition suivante :

La quantité de chaleur dégagée par la pile pendant l'unité de temps a pour valeur

$$(3) \qquad q' = \frac{1}{E} rJ^2.$$

Cette hypothèse, combinée avec la loi que nous avons énoncée au § I, conduit à des conséquences d'une extrême importance.

D'après cette dernière loi, en effet, la somme $(q + q')$ doit être égale à la quantité de chaleur Q que dégagerait la réaction chimique accomplie dans la pile pendant l'unité de temps, en sorte que l'on doit avoir

$$(4) \qquad q + q' = Q.$$

Pendant l'unité de temps, la pile est traversée par une quantité d'électricité J ; d'après une loi bien connue de Faraday, lorsqu'une pile est traversée par une certaine quantité d'électricité, elle est le siège d'une réaction chimique dont la grandeur est, pour une pile donnée, proportionnelle à la quantité d'électricité qui a traversé la pile ; ainsi, dans l'unité de temps, la réaction dont notre pile est le siège sera J fois plus grande que la réaction déterminée, dans la même pile, par le passage d'une quantité d'électricité égale à l'unité.

Soit L la quantité de chaleur dégagée par cette dernière réaction, quantité que nous nommerons la *chaleur chimique* cor-

respondant à la pile ; nous aurons, d'après ce que nous venons de dire,

$$(5)\qquad Q = LJ.$$

Les égalités (2), (3), (4) et (5) donnent la relation

$$(6)\qquad \frac{1}{E}(R + r)\,J = L.$$

D'après l'égalité (1), la quantité $\frac{1}{E}(R + r)\,J$ est égale à $\frac{\mathcal{E}}{E}$; c'est donc, pour une pile déterminée, une quantité parfaitement déterminée; nous la nommerons *la chaleur voltaïque* correspondant à la pile.

Moyennant cette définition, l'égalité (6) s'énoncera ainsi :

Dans une pile, la chaleur voltaïque est égale à la chaleur chimique.

Si, dans l'égalité (6), on remplace la quantité $(R + r)\,J$ par la quantité $\mathcal{E}$, qui lui est égale, d'après l'égalité (1), on trouve la nouvelle relation :

$$(7)\qquad \mathcal{E} = EL,$$

qui s'énonce ainsi :

La force électromotrice d'une pile est le produit de l'équivalent mécanique de la chaleur par une certaine quantité de chaleur ; celle-ci est la chaleur que dégagerait la réaction chimique dont la pile est le siège pendant qu'elle met en mouvement dans le circuit une quantité d'électricité égale à l'unité.

Voilà, à coup sûr, une loi bien remarquable, puisqu'elle ramène la détermination de la force électromotrice d'une pile à un problème de calorimétrie.

Cette relation a été tout d'abord indiquée par M. Joule[1]; en 1847, M. H. von Helmholtz[2] développa, d'une manière expli-

---

(1) JAMES PRESCOTT JOULE, *On the heat evolved by metallic conductors of electricity and in the cells of a battery during electrolysis* (Philosophical Magazine, t. XIX, p. 260). — *Joule's scientifics papers*, vol. I, p. 78.

(2) H. VON HELMHOLTZ, *Ueber die Erhaltung der Kraft*, p. 50 (Berlin, 1847), — *Helmholtz wissenschaftliche Abhandlungen*, t. I, p. 50.

cite et complète, les considérations que l'on vient de lire ; plus tard, Ed. Becquerel (1) les reprit à son tour. Cette loi fut bientôt adoptée par presque tous les physiciens; les traités, les manuels l'enseignèrent universellement jusqu'à ces dernières années; beaucoup l'admettent encore aujourd'hui.

III.

La quantité de chaleur que l'on peut transformer en travail au moyen d'un électromoteur actionné par une pile est la quantité $\frac{1}{E}RJ^2$; du moins on le croyait à l'époque où furent publiées les recherches que nous venons de citer ; on sait aujourd'hui que cette proposition ne serait exacte que pour un électromoteur de résistance infiniment faible.

D'après les égalités (5) et (6), cette quantité de chaleur $\frac{1}{E}RJ^2$ est égale à $\left(Q - \frac{1}{E}rJ^2\right)$. Si l'on diminue extrêmement la résistance r de la pile, cette quantité de chaleur deviendra sensiblement égale à la chaleur totale Q dégagée par la réaction chimique. On peut donc espérer, en prenant des piles de résistance intérieure extrêmement faible, de transformer en travail toute la chaleur que la réaction chimique est susceptible de produire. On sait, au contraire, que si l'on employait cette réaction chimique à échauffer le foyer d'une machine à feu, une partie seulement de la chaleur dégagée par cette réaction serait transformée en travail. La proposition énoncée par M. Joule, par M. H. von Helmholtz, par Edm. Becquerel, établit donc entre les électromoteurs et les machines à feu une différence, toute à l'avantage des premiers, qui amènerait nécessairement l'industrie à préférer les électromoteurs aux machines à feu.

Les lois qui faisaient à la pratique de si belles promesses étaient

---

(1) Edm. Becquerel, *Recherches sur le dégagement de l'électricité dans les piles voltaïques* (Annales de Chimie et de Physique, 3e série, t. XLVIII, p. 282, 1856).

elles exactes ? La question était d'une haute importance. Pour y répondre, Favre entreprit une longue série de recherches expérimentales, dont les premiers résultats furent publiés en 1858 (1).

D'une part, la mesure de la résistance du circuit et de l'intensité du courant qui le traverse fournissait à Favre la valeur de la chaleur voltaïque $\frac{1}{E}(R + r)J$. D'autre part, par des recherches calorimétriques, il déterminait la valeur de la chaleur chimique L. Si l'égalité (6) était exacte, ces deux quantités seraient égales entre elles. Favre trouva que la chaleur chimique n'était pas égale, en général, à la chaleur voltaïque.

L'égalité

$$\frac{1}{E}(R + r)J = L, \tag{6}$$

doit être remplacée par une égalité de la forme

$$\frac{1}{E}(R + r + \rho)J = L, \tag{8}$$

ρJ étant une quantité qui, comme la quantité $(R + r)J$, dépend uniquement de la nature de la pile employée.

« Toute la chaleur que développe l'action chimique, disait Favre, ne se retrouve pas dans le circuit, puisque celui-ci donne toujours, quel que soit son développement, dans les expériences inscrites au tableau, le nombre constant 15000, tandis que l'action chimique produit 18685 unités de chaleur; une quantité qui serait (dans les conditions où je me suis placé) de 3600 calories environ, est employée à vaincre une résistance sur la nature de laquelle je n'oserais émettre aucune hypothèse. »

« Il faut donc admettre qu'une partie du travail moteur qui s'exerce entre les éléments chimiques que j'ai mis en jeu ne peut pas concourir à produire le travail utile que l'on cherche à réaliser dans les électromoteurs. »

---

(1) P. A. Favre, *Recherches thermiques sur les courants hydro-électriques* (Comptes-Rendus, t. XLVI, p. 658 et t. XLVII, p. 599, 1858).

De la Rive, pour défendre les propositions de M. Joule et de M. H. von Helmholtz, opposa à Favre des objections que celui-ci réfuta victorieusement(1).

« Dès mes premières recherches thermochimiques, disait-il en terminant sa lettre à M. de la Rive, j'avais été conduit à admettre jusqu'à preuve du contraire que, la faible résistance d'une pile bien construite pouvant devenir presque négligeable lorsque les résistances du reste du circuit devenaient considérables, il me serait possible de transporter hors de la pile la presque totalité du travail moteur développé par l'action chimique. Cette idée me souriait; elle avait une grande portée dans la théorie des machines électromagnétiques. »

« Eh bien ! les faits sont venus condamner les espérances dont je m'étais bercé pendant longtemps. Je n'ai pas trouvé la loi que je cherchais; j'ai prouvé que cette loi n'existait pas. »

Ainsi, on n'en saurait douter, la force électromotrice d'une pile ne peut pas se calculer en multipliant par l'équivalent mécanique de la chaleur la quantité de chaleur que dégagerait la réaction produite, dans cette pile, par le passage d'une unité d'électricité. Dans les piles étudiées par Favre, ce calcul donnerait pour la force électromotrice de la pile une valeur notablement trop forte; la chaleur chimique est supérieure à la chaleur voltaïque.

Il n'en est pas toujours ainsi, et dans certains cas, au contraire, la chaleur chimique est inférieure à la chaleur voltaïque; P. A. Favre en a signalé un premier exemple; M. Raoult en a retrouvé quelques autres; M. Edlund a mis hors de doute que dans l'élément à argent, sulfate d'argent, sulfate de zinc et zinc, la chaleur chimique était moindre que la chaleur voltaïque; M. F. Braun a montré qu'il en était de même dans les deux couples :

Argent, iodure d'argent, iode, charbon;

---

(1) P. A. Favre, *Réponse aux objections présentées par M. le professeur de la Rive contre quelques points de ses recherches thermochimiques* (Bibliothèque Universelle, Archives, t. IV, 1859).

Cadmium, iodure de cadmium, iode, charbon.

La loi si simple, par laquelle on avait cherché à relier la force électromotrice d'une pile à la chaleur dégagée par la réaction dont cette pile est le siège, était donc en contradiction complète avec les données de l'expérience.

IV.

Lorsque l'expérience vient contredire une loi à la fois très générale et très simple, appuyée par d'imposantes autorités, il est bien rare que ces contradictions entraînent immédiatement la conséquence qu'elles devraient logiquement produire : la suppression de la loi. Le premier effort des physiciens est, en général, de tourner, par des interprétations habiles, les objections de l'expérience, afin de sauver la loi attaquée. C'est seulement lorsqu'une théorie nouvelle a non seulement montré que la loi admise jusque là était fausse, mais encore indiqué la loi nouvelle qui devait lui être substituée, que la plupart des esprits renoncent à l'erreur longtemps respectée. Nous avons rencontré un premier exemple de cette loi historique en étudiant les vicissitudes de la théorie thermochimique; la théorie de la pile nous en fournit un second exemple.

Les théoriciens ont énoncé que la force électromotrice d'une pile était le produit de sa chaleur chimique par l'équivalent mécanique de la chaleur. Les faits d'expérience sont en désaccord avec cette loi; le produit de la chaleur chimique par l'équivalent mécanique de la chaleur est tantôt plus grand et tantôt plus petit que la force électromotrice; comment tourner cette objection ?

Pour l'éviter, les physiciens renouvellent toutes les distinctions subtilement illogiques qui ont servi à sauvegarder pendant un certain temps le principe du travail maximum.

Favre décompose les réactions qui se produisent dans la pile en deux classes : Les unes sont des réactions *électrolytiques;* elles contribuent à engendrer le courant. Les autres sont des

réactions parasites, que Favre nomme *proélectrolytiques*, *synélectrolytiques*, ou *métaélectrolytiques*, qui ne contribuent en aucune façon à engendrer un courant; telles sont la condensation des gaz par les métaux, la transformation qui fait passer un gaz de l'état naissant à l'état ordinaire, etc... C'est aux premières réactions seules qu'il faut appliquer la loi de M. H. von Helmholtz; c'est la partie de la chaleur chimique fournie par ces réactions qui est égale à la chaleur voltaïque. Quant aux réactions parasites, la chaleur qu'elles dégagent ne devrait pas être comptée dans la chaleur chimique; c'est cette chaleur dégagée par les réactions non électrolytiques qui constitue l'excès de la chaleur chimique sur la chaleur voltaïque.

« L'interprétation des mêmes résultats, dit Favre(1), soit énoncés déjà, soit fournis plus loin dans le cours de ce mémoire, m'autorise à formuler, d'une manière générale, les conclusions suivantes :

« 1° La quantité de chaleur mise en jeu dans le circuit voltaïque provient uniquement des réactions électrolytiques qui s'exercent à travers ce circuit; elle est égale à la totalité de la chaleur mise en jeu dans ces réactions. »

« 2° La quantité de chaleur qui reste confinée dans les couples provient de toutes les actions moléculaires qui suivent la réaction électrolytique ou qui peuvent la précéder et qui ne s'exercent pas à travers le circuit; elle est égale à la somme algébrique des quantités de chaleur mises en jeu dans ces réactions. »

On conçoit combien est arbitraire cette distinction des réactions produites dans une pile en réactions électrolytiques et réactions non électrolytiques. C'est à établir et à justifier de semblables distinctions que Favre consacre la majeure partie de son *Mémoire sur l'équivalence et la transformation des forces chimiques*. On doit regretter qu'il ait, par l'inutile subtilité de ce genre de recherches, jeté quelque discrédit sur ce mémoire, si remarquable à d'autres égards; qu'il ait retardé le développe-

---

(1) P. A. Favre, *Mémoire sur la transformation et l'équivalence des forces chimiques*, p. 75 (Mémoires de l'Académie des Sciences, t. XXV, 1875).

ment de la théorie de la pile et amoindri l'influence que ses travaux auraient dû exercer sur ce développement.

Dans un important mémoire(1), inséré aux *Annales de Chimie et de Physique*, M. F. M. Raoult reprit, après Favre, la comparaison entre les deux quantités de chaleur $\frac{1}{E}(R + r)J$ et L, qu'il appela, le premier, *chaleur voltaïque* et *chaleur chimique*. Comme Favre, il constata que ces deux quantités de chaleur étaient, en général, différentes et, de cette différence, il donna une explication analogue à celle que Favre avait adoptée.

« Si, dans l'action chimique qui s'accomplit dans une pile, dit M. Raoult, toutes les actions élémentaires qui participent à l'effet calorifique participaient à l'effet électrique; si toutes les causes de chaleur telles que l'oxydation, la combinaison des acides et des bases, le changement d'état des corps, la dissociation, la diffusion, etc..., si, dis-je, toutes ces causes, qui sont capables d'absorber ou de produire une certaine quantité de force vive sous forme de chaleur, étaient capables aussi d'en produire ou d'en absorber une quantité égale sous forme d'électricité, *la chaleur voltaïque serait égale à la chaleur chimique*. Mais il n'en est pas ainsi nécessairement, et suivant que la cause incapable d'effet électrique produira ou absorbera de la chaleur, la chaleur voltaïque pourra être plus ou moins grande que la chaleur chimique. »

Avec Hirn, nous voyons intervenir, pour expliquer la différence entre la chaleur chimique et la chaleur voltaïque, une distinction qui a déjà été invoquée par M. Thomsen, par M. Berthelot, pour mettre la doctrine thermochimique d'accord avec les faits. Les phénomènes produits au sein de la pile sont dus à deux sortes de forces : l'affinité chimique et la cohésion physique; seul, le travail des premières forces donne naissance

(1) F. M. Raoult, *Recherches sur les forces électromotrices et les quantités de chaleur dégagées dans les combinaisons chimiques : 2e Partie. Mesure de la chaleur dégagée par le courant et de la chaleur dégagée ou absorbée par les actions chimiques accomplies sous l'influence du courant* (Annales de Chimie et de Physique, 4e série, t. IV, p. 392, 1865).

au courant électrique; il est mesuré par la chaleur voltaïque; le travail de la cohésion est sans effet sur le mouvement de l'électricité; il est mesuré par la différence entre la chaleur chimique et la chaleur voltaïque.

« De quelque manière, dit Hirn(1), que nous concevions le mouvement électrique, et ce qu'on appelait la recomposition des deux électricités, il n'est pas un instant douteux qu'une partie, mais j'ajoute... une partie seulement de la chaleur positive ou négative due aux actions chimiques, a pour origine le phénomène électrique... »

« Rien n'est plus facile à expliquer que le fait précédent, lorsqu'on admet l'existence d'une différence réelle entre l'affinité chimique et l'attraction moléculaire ou cause de la cohésion, ou, pour parler peut-être plus correctement, rien ne démontre mieux cette différence que l'analyse du fait signalé. »

« Si l'on n'admet pas l'existence de deux forces distinctes pendant l'acte de l'association ou de la dissociation chimique, il est, en effet, très difficile, pour ne pas dire impossible, de concevoir pourquoi le mouvement électrique est, en grandeur, proportionnel au nombre seul des atomes, tandis que la grandeur du phénomène thermique paraît dépendre des propriétés spéciales des corps qui s'unissent ou se séparent. »

« Admet-on, au contraire, que, dans une combinaison quelconque, la position relative des atomes est déterminée par deux forces, par l'affinité chimique, qui est toujours et nécessairement en concomitance avec la manifestation électrique, et par l'attraction moléculaire, qui est indépendante de cette manifestation, tout s'explique aisément. Le travail proprement dit qui s'exécute pendant l'acte chimique est formé, dans ce cas, de deux parties distinctes : l'une relève du changement de position atomique opéré par *l'attraction chimique;* l'autre dérive de la part qu'a, dans ce changement, *l'attraction moléculaire.* La chaleur due au premier travail est en concomitance et en équi-

(1) G. A. Hirn, *Exposition analytique et expérimentale de la théorie mécanique de la chaleur*, 3e édition, t. II, p. 348, 1876.

valence rigoureuse avec le mouvement électrique qui accompagne l'acte chimique. »

« La chaleur qui relève du second travail n'a, au contraire, rien de commun avec ce mouvement; elle est, quant à son origine, comparable, ou même identique, à celle qui se développe par la compression d'un gaz, par la condensation d'une vapeur, par la solidification d'un liquide. »

C'est ainsi que les physiciens cherchaient à conserver un sens à la loi énoncée par M. Joule, M. H. von Helmholtz et Edm. Becquerel, malgré la contradiction entre cette loi et les faits d'expérience.

V.

Ces essais pour sauver une loi manifestement inexacte étaient évidemment illusoires ; la loi devait être abandonnée ; mais, en renonçant à cette loi, fallait-il renoncer en même temps à l'idée qui avait guidé ses inventeurs ? Entre la force électromotrice d'une pile et la chaleur engendrée par la réaction dont cette pile est le siège, on avait établi une relation que les faits démentaient; devait-on renoncer à relier l'une à l'autre ces deux grandeurs ? C'est à cet avis que semblait se ranger M. Edlund, lorsqu'il écrivait(1) : « La quantité de chaleur que les phénomènes chimiques produisent dans les couples n'a aucune relation immédiate avec la chaleur consommée par les forces électromotrices, et par conséquent cette dernière ne peut être calculée au moyen de la première. »

Cet avis manquait de l'audace qui conduit aux grandes inventions. Entre la chaleur chimique et la chaleur voltaïque, il était possible d'établir une relation, et c'est aux idées introduites en physique par le principe de Carnot que cette relation allait être rattachée.

(1) Edlund, *Ursache der von Peltier entdeckten galvanischen Abkühlungs- und Erwärmungsphænomene* (Poggendorff's Annalen, t. CXXXVII, p. 474, 1869).

En 1878, M. H. von Helmholtz (1), sans chercher à constituer une théorie générale de la pile voltaïque, donnait, en prenant pour guide le principe de Carnot, des formules applicables à certaines piles particulières ; les déterminations expérimentales faites par M. James Moser (2) dans le laboratoire de M. H. von Helmholtz s'accordaient pleinement avec ses formules. Nous aurons à revenir sur ce travail.

Dans la même année, M. F. Braun (3) cherchait à découvrir, au moyen des lois que la thermodynamique a introduites en physique, le lien théorique qui existe entre la chaleur chimique et la chaleur voltaïque. Voici, en résumé, les considérations qu'exposait le savant professeur de Tübingen :

Tandis que le travail mécanique peut se transformer intégralement en chaleur, on sait que la chaleur ne peut se transformer intégralement en travail mécanique. L'application du principe de l'équivalence aux phénomènes électriques conduit à se demander si le travail mécanique peut ou non se transformer intégralement en énergie potentielle électrique ou inversement. L'examen de cette question conduit M. F. Braun aux conclusions suivantes :

L'énergie potentielle électrique peut se transformer presque intégralement en travail et intégralement en chaleur. Le travail mécanique se transforme intégralement en chaleur, mais seulement d'une manière partielle en travail électrique. Enfin la chaleur ne peut, en général, se transformer intégralement ni en travail, ni en énergie électrique.

Dès lors, il est aisé de comprendre que la force électromotrice d'une pile ne soit pas mesurée par la quantité de chaleur que dégage la réaction chimique dont cette pile est le siège. Cette chaleur dégagée par la réaction chimique n'est pas intégrale-

---

(1) H. von Helmholtz, *Ueber galvanische Ströme verursacht durch Concentrationsunterschiede. Folgerungen aus der mechanische Wärmetheorie* (Wiedemann's Annalen, t. III, p. 201, 1878).

(2) J. Moser, *Galvanische Ströme zwischen verschieden concentrirten Lösungen desselben Körpers und Spannungsreihen* (Wiedemann's Annalen, t. III, p. 216, 1878).

(3) F. Braun, *Ueber die Elektricitätsentwickelung als Æquivalent chemischer Prozesse* (Wiedemann's Annalen der Physik und Chemie, t. V, p. 182, 1878).

ment transformable en travail électrique; une partie seulement de cette chaleur est susceptible de subir une semblable transformation, et cette partie constitue la chaleur voltaïque; la chaleur chimique n'est donc pas égale à la chaleur voltaïque; elle est une *limite supérieure* de la chaleur voltaïque.

Nous ne détaillerons pas ici les raisonnements par lesquels M. F. Braun était parvenu à ces conclusions. Il nous suffira de remarquer qu'elles n'étaient pas d'accord avec l'expérience. En effet, si, pour la plupart des couples, la chaleur chimique est supérieure à la la chaleur voltaïque, il en est, cependant, où la chaleur voltaïque est supérieure à la chaleur chimique. Favre, M. Raoult, M. Edlund, en on fait connaître plusieurs, et, peu d'années après, M. F. Braun devait en découvrir deux nouveaux exemples.

Toutefois, si les idées de M. Braun ne peuvent être regardées comme absolument conformes à la vérité, du moins doit on reconnaître qu'aucune des considérations émises jusque là par les divers physiciens n'avait plus approché de la véritable théorie thermodynamique de la pile.

VI.

Cette théorie fut créée l'année même où M. F. Braun avait publié le mémoire que nous venons d'analyser.

En 1878, l'illustre professeur de New-Haven, M. J. Willard Gibbs, terminait la publication de son ouvrage *sur l'équilibre des substances hétérogènes*. Il consacrait le dernier chapitre de cette œuvre de génie à la théorie de la pile voltaïque (1).

Ce chapitre est constitué par le développement de cette unique proposition : *La force électromotrice d'une pile voltaïque est égale au travail non compensé qu'engendrerait la réaction qui*

(1) J. Willard Gibbs, *On the equilibrium of heterogeneous substances. — Modification of the conditions of equilibrium by electromotive forces. Theory of a perfect electro-chemical apparatus* (Transactions Connecticut Academy, t. III, pp. 501-520, juin 1878).

se produit, dans cette pile, pendant qu'une unité d'électricité traverse le circuit, si cette réaction s'accomplissait en dehors de toute action électrique.

La chaleur chimique se compose de deux parties : la chaleur compensée et la chaleur non compensée ; d'après la proposition précédente, c'est à *la chaleur chimique non compensée* que la chaleur voltaïque est égale ; quant à l'excès de la chaleur chimique sur la chaleur voltaïque, à ce que Favre nommait la chaleur qui reste confinée dans la pile, il représente *la chaleur chimique compensée.*

La chaleur chimique non compensée est essentiellement positive si la réaction dont la pile est le siège est susceptible de se produire d'elle-même ; au contraire, la chaleur chimique compensée peut être positive, nulle ou négative ; par conséquent, dans une pile, la chaleur chimique peut être supérieure, égale ou inférieure à la chaleur voltaïque.

La loi énoncée par M. J. Willard Gibbs rend compte aisément des faits découverts par Favre et par M. Raoult ; mais cette concordance générale, qualitative, ne suffirait assurément pas à mettre hors de doute l'exactitude de cette loi. On est en droit, avant d'admettre cette loi, de réclamer qu'elle soit soumise à des vérifications expérimentales précises.

Les recherches de M. H. von Helmholtz et de M. J. Moser fournissent une première catégorie de vérifications.

Dans un couple hydro-électrique, la force électromotrice dépend de la concentration plus ou moins grande des liquides qui baignent les électrodes.

Afin de préciser l'influence que la concentration des liquides exerce sur la force électromotrice, M. James Moser[1] entreprit l'étude de piles dans lesquelles la réaction produite à un pôle est renversée à l'autre pôle ; la force électromotrice d'une semblable pile dépend alors uniquement de la concentration des liquides.

(1) J. Moser, *Galvanische Ströme zwischen verschieden concentrirten Lösungen desselben Körpers und Spannungsreihen* (Monatsberichte der Berliner Akademie, 8 nov. 1877. — Wiedemann's Annalen der Physik und Chemie, t. III, p. 216, 1878).

Voici comment M. James Moser réalisait une semblable pile :

Deux vases, mis en communication par un siphon, renfermaient des dissolutions inégalement concentrées d'un même sel métallique. Deux électrodes, formées du métal qui entre dans la constitution de ce sel, plongeaient dans ces vases.

En même temps que M. Moser mesurait la force électromotrice de semblables piles au laboratoire de M. H. von Helmholtz, celui-ci (1) appliquait les propositions de la thermodynamique aux phénomènes étudiés par M. Moser. Quelques années plus tard, M. H. von Helmholtz (2) revenait de nouveau à la théorie de ces phénomènes.

La théorie développée par M. H. von Helmholtz était fondée sur des hypothèses particulières ; mais il est aisé de montrer (3) que ces hypothèses sont, en réalité, des conséquences de la proposition générale énoncée par M. J. Willard Gibbs, en sorte que vérifier expérimentalement les formules de M. H. von Helmholtz, c'est vérifier en même temps la théorie de M. Gibbs.

Or, voici le résultat remarquable obtenu par M. H. von Helmholtz :

Les dissolutions renfermées dans les deux vases dont se composaient chacune des piles étudiées par M. J. Moser, avaient des tensions de vapeur différentes. M. von Helmholz montra que, connaissant la variation que subit la tension de vapeur de ces dissolutions lorsqu'on fait varier leur concentration, on pouvait calculer la valeur de leur force électromotrice.

Veut-on avoir une idée de l'accord entre la valeur de la force électromotrice ainsi calculée et la valeur de la même force électromotrice déterminée expérimentalement ?

---

(1) H. von Helmholtz, *Ueber galvanische Ströme verursacht durch Concentrationsunterschiede. Folgerungen aus der mechanische Wärmetheorie* (Monatsberichte der Berliner Akademie, 26 nov. 1877. — Wiedemann's Annalen der Physik und Chemie, t. III, p. 201, 1878).

(2) H. von Helmholtz, *Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge. II. Versuch über Chlorzink-Calomel Elemente* (lu à l'Académie de Berlin le 27 juillet 1882. — *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, 1882, p. 825).

(3) P. Duhem, *Le potentiel thermodynamique et ses applications*, 1e partie, chapitre VII, Paris, 1886.

Pour une pile à chlorure de zinc et calomel, deux méthodes de calcul différentes appliquées aux formules de M. H. von Helmholtz ont donné les valeurs suivantes de la force électromotrice (en unités C. G. S.)

$$\mathcal{E} = 0{,}11579,$$
$$\mathcal{E} = 0{,}11455.$$

D'autre part, M. von Helmholtz a déterminé expérimentalement la valeur de $\mathcal{E}$; dans un espace de treize jours, elle a oscillé entre 0,11648 et 0,11428; sa valeur moyenne a été 0,11541. L'écart entre cette valeur et l'une quelconque des deux valeurs calculées est inférieur aux oscillations de la force électromotrice.

Les recherches de M. von Helmholtz fournissent encore une autre vérification de la proposition énoncée par M. Gibbs.

Lorsqu'on élève d'une quantité infiniment petite $d\mathrm{T}$ la température T d'un couple galvanique, sa force électromotrice augmente d'une quantité infiniment petite qui, toutes choses égales d'ailleurs, est proportionnelle à $d\mathrm{T}$; désignons cet accroissement par $e d\mathrm{T}$.

Soient, pour la même pile, L la chaleur chimique et V la chaleur voltaïque; soit, en outre, E l'équivalent mécanique de la chaleur. Entre ces diverses quantités, on a la relation :

$$\text{(9)} \qquad \mathrm{L} - \mathrm{V} = -\frac{\mathrm{T}}{\mathrm{E}} e.$$

On voit par cette relation, que les deux quantités (L — V) et e sont de signe contraire, en sorte que l'on peut énoncer les propositions suivantes :

Si, dans un couple, la chaleur chimique est supérieure à la chaleur voltaïque, la force électromotrice du couple diminue lorsque la température croît.

Si, dans un couple, la chaleur chimique est inférieure à la chaleur voltaïque, la force électromotrice du couple croît en même temps que la température.

Si, dans un couple, la chaleur chimique est égale à la chaleur

voltaïque, la force électromotrice du couple est indépendante de la température.

Cette relation (9), M. von Helmholtz l'a obtenue[1] par des hypothèses et des raisonnements directs; mais on peut la regarder[2] comme contenue implicitement dans la proposition générale de M. Gibbs, en sorte que l'on vérifiera cette dernière en vérifiant la relation (9); c'est ce qu'a fait M. Siegfried Czapski[3].

On peut encore déduire[4] de la proposition générale de M. Gibbs une autre conséquence susceptible d'être soumise au contrôle de l'expérience.

Imaginons qu'une pile soit soumise à une pression variable. Lorsqu'on augmente cette pression de dP, la force électromotrice de la pile subit une augmentation que nous pouvons désigner par εdP.

D'autre part, lorsque la pile met en mouvement une quantité d'électricité égale à l'unité, elle est le siège d'une réaction qui est accompagnée d'un certain accroissement de volume ; soit W cet accroissement de volume.

Entre les deux quantités ε et W on peut établir la relation très simple :

$$\varepsilon = -W. \tag{10}$$

Si donc la réaction dont la pile est le siège est accompagnée d'une augmentation de volume, la force électromotrice de la pile décroît lorsque la pression croît.

Si, au contraire, la réaction dont la pile est le siège est accompagnée d'une diminution de volume, la force électromotrice de la pile croît avec la pression.

---

(1) H. von Helmholtz, *Zur Thermodynamik chemischer Vrogänge*, I. (Préambule du mémoire, lu à l'Académie des Sciences de Berlin, le 2 février 1882. — Sitzungsberichte der Berliner Akademie, 1882, p. 2).

(2) P. Duhem, *Le potentiel thermodynamique et ses applications*, 1e partie, chapitre VII, Paris, 1886.

(3) S. Czapski, *Ueber die thermische Veränderlichkeit der electromotorischen Kraft galvanischer Elemente und ihrer Beziehung zur freien Energie derselben* (Wiedemann's Annalen, t. X, p. 895, 1884).

(4) P. Duhem, *Le potentiel thermodynamique et ses applications*, p. 117, Paris, 1886.

Si la réaction n'est pas accompagnée d'une variation de volume sensible, la force électromotrice est sensiblement indépendante de la pression.

Les piles qui dégagent des gaz, telle que la pile de Bunsen, sont le siège d'une réaction chimique accompagnée d'une augmentation de volume considérable; la force électromotrice de semblables piles est d'autant plus faible que la pile fonctionne sous une pression plus considérable. Les piles à gaz sont, au contraire, le siège d'une réaction chimique accompagnée d'une grande contraction; la force électromotrice de ces piles augmente avec la pression. Enfin, dans les piles où aucun élément gazeux n'entre en jeu, telle que la pile de Daniell, la réaction chimique n'entraîne qu'une faible variation de volume; ces piles ont donc une force électromotrice sensiblement indépendante de la pression.

L'expérience vérifie ces prévisions de la théorie. Récemment, M. H. Gilbaut(1) a effectué de fort belles recherches destinées à soumettre la relation (9) au contrôle des faits. Voici le tableau qui résume les résultats de ses recherches; les forces électromotrices sont évaluées en dix-millièmes de volts; les pressions en centaines d'atmosphères.

Piles.	— W	ε
I. Daniell (8 °/₀ $ZnSO^4$; 24 °/₀ $CuSO^4$) . . .	+ 7,18	+ 6,84
II. Daniell (20 °/₀ $ZnSO^4$; $CuSO^4$ à saturation) .	+ 5,17	+ 5
III. Daniell (27,56 °/₀ $ZnSO^4$; $CuSO^4$ à saturation)	+ 2,2	+ 2
IV. Warren de la Rue (1 °/₀ $ZnCl^2$)	+ 6,62	+ 7
V. Warren de la Rue (40 °/₀ $ZnCl^2$). . . .	— 5,04	— 5
VI. Accumulateur Planté (8,8 °/₀ SO^4H^2) . .	— 12,7	— 12
VII. Volta	— 586	— 600
VIII. Bunsen	— 383	— 405
IX. Pile à gaz	+ 865	+ 845

Ces vérifications expérimentales variées mettent hors de doute

(1) H. Gilbaut, *Variation de la force électromotrice des piles avec la pression* (Comptes-Rendus, t. CXIII, p. 465, 1891). *Étude sur la variation de la force électromotrice des piles avec la pression* (La lumière électrique, t. XLII, pp. 7 et 63, 1891. — Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse, t. V, 1891).

l'exactitude de la loi générale par laquelle M. Gibbs a relié la chaleur chimique et la chaleur voltaïque ; elles ne laissent plus rien désirer, sinon que cette loi, au lieu d'apparaître comme un postulatum isolé, soit reliée aux hypothèses fondamentales sur lesquelles repose la théorie des phénomènes électriques.

C'est la tâche à laquelle nous avons consacré une bonne part de nos efforts (1).

VII.

Voyons quelles sont les conséquences générales que la nouvelle théorie de la pile introduit dans le domaine de la mécanique chimique.

La thermodynamique fait dépendre la possibilité d'une modification du signe du travail non compensé engendré par le système qui subit cette modification. La loi ainsi obtenue peut choquer les habitudes d'un certain nombre d'esprits; la chaleur non compensée n'est pas, comme la chaleur totale engendrée dans une réaction, directement accessible aux mesures calorimétriques ; il est bien vrai que, dans sa définition, on ne fait rien entrer, en dernière analyse, sinon des notions empruntées à l'expérience ; mais la voie qui conduit de ces notions à celle de quantité de chaleur non compensée est si détournée, que cette dernière quantité semble n'avoir qu'une existence tout algébrique ; certains physiciens, sur qui les considérations de pure logique ont peu de prise, et qui voudraient ne jamais parler que de quantités *directement* mesurables, accepteraient peut-être difficilement une théorie reposant sur des notions aussi peu concrètes.

Le développement même de la théorie dissipera leurs scrupules ; nous voyons en effet que, toutes les fois que la réaction

(1) P. Duhem. *Le potentiel thermodynamique et ses applications*, 3e partie, Paris, 1886. — *Leçons sur l'électricité et le magnétisme*, t. I, livre IV et livre VI, Paris, 1891.

étudiée peut être employée à produire un courant, la chaleur voltaïque de la pile ainsi obtenue, élément dont la mesure se ramène à celle de la force électromotrice, nous fera connaître la chaleur non compensée produite dans la réaction.

La théorie du pontentiel thermodynamique repose donc, comme la thermochimie, sur l'emploi de grandeurs directement accessibles à l'expérience; mais, tandis que le calorimètre fournit à la thermochimie tous les renseignements dont elle a besoin, la nouvelle théorie conduit à demander non seulement au calorimètre la valeur de la chaleur totale engendrée dans une modification, mais encore à la pile voltaïque le départ de cette chaleur en chaleur compensée et chaleur non compensée. On voit par là la place prépondérante que tient, dans la théorie du potentiel thermodynamique, l'interprétation, proposée par M. J. Willard Gibbs, de la différence entre la chaleur chimique et la chaleur voltaïque; on comprend pourquoi, dans cette *Introduction à la Mécanique Chimique*, l'examen de cette interprétation ne pouvait être passé sous silence.

Cette interprétation va nous permettre de répondre à une question qui se pose naturellement.

Les conséquences de la thermochimie sont souvent contredites par l'expérience dans le domaine même de la chimie; nous avons longuement insisté sur ces contradictions ; toutefois, on ne saurait le méconnaître, dans la *majorité* des cas, les phénomènes chimiques se produisent dans le sens prévu par les règles de la thermochimie. La théorie du potentiel thermodynamique peut-elle rendre compte de ces confirmations fréquentes en même temps que de ces contradictions que rencontre la règle du travail maximum?

La théorie du potentiel thermodynamique et la thermochimie ne diffèrent l'une de l'autre qu'en ce que la première substitue la chaleur non compensée à la chaleur totale, que la seconde prend seule en considération. Si donc, dans certains cas, la chaleur non compensée diffère peu de la chaleur totale, les théorèmes fournis par la thermodynamique seront, dans ces cas là, d'accord avec les conséquences de la thermochimie.

Lorsqu'un état d'équilibre est établi, une modification virtuelle du système n'entraine aucun travail non compensé ; par conséquent, lorsqu'une modification se produit dans un système dont l'état diffère peu d'un état d'équilibre, la chaleur non compensée produite par cette modification est voisine de zéro; la chaleur totale est presque exclusivement composée de chaleur compensée ; comme cette dernière peut aussi bien être négative que positive, la modification peut aussi bien absorber de la chaleur qu'en dégager ; il n'y a aucune raison pour qu'elle soit d'accord avec les règles de la thermochimie.

On s'explique ainsi comment les recherches sur les phénomènes de dissociation, en étudiant des systèmes dans des conditions voisines de celles qui correspondent à l'équilibre et qui produisent un renversement dans le sens des réactions, ont mis en évidence une foule d'exceptions aux lois de la thermochimie.

Lorsque l'état du système au sein duquel se produit une modification s'écarte de plus en plus des conditions qui assurent l'équilibre, la chaleur non compensée augmente de plus en plus ; ne peut-il pas arriver qu'elle grandisse assez pour représenter la majeure partie de la chaleur totale ?

L'étude de la pile voltaïque permet de répondre à cette question. Si la chaleur non compensée produite dans la réaction dont la pile est le siège est sensiblement égale à la chaleur totale, la chaleur voltaïque sera sensiblement égale à la chaleur chimique; la pile vérifiera sensiblement la loi proposée par M. Joule, M. H. von Helmholtz et Edm. Becquerel.

Or, dans les piles qui ont une force électromotrice énergique, la chaleur voltaïque diffère en général de la chaleur chimique; mais la différence entre ces deux quantités de chaleur est souvent assez petite lorsqu'on la compare à la valeur de la chaleur voltaïque. Voici, par exemple, quelques nombres, empruntés à M. Raoult, qui mettent ce résultat en évidence.

Couples. Pôle +	Pôle —	Chaleur chimique.	Chaleur voltaïque.	Δ
		cal	cal	cal
Cu, $CuSO^4$	Fe, $FeSO^4$	19,095	14,579	+ 4,516
Pt, $2AzO^3H + 3H^2O$	Zn, SO^4H^2 + Aq	43,280	40,630	+ 2,650
Pt, $2AzO^3H + 3H^2O$	Zn, KOH + Aq	47,200	50,190	— 2,990
Cu, $CuSO^4$	Zn, KOH + Aq	50,250	52,260	— 2,030
Cl (gaz), HCl	Cu, $CuSO^4$	29,200	26,051	+ 3,149

Par conséquent on peut dire qu'*en général, pour les réactions très énergiques*, la chaleur non compensée diffère peu de la chaleur totale ; ces deux quantités ont alors le même signe ; toute réaction qui se produit d'elle même devant correspondre à un travail non compensé positif, on voit qu'une réaction *très énergique* se produisant d'elle même est, en général, accompagnée d'un dégagement de chaleur. Nous retrouvons ainsi le principe énoncé par M. J. Thomsen ; mais nous ne le retrouvons pas comme loi générale, il nous apparaît comme une sorte de loi limite, applicable seulement aux réactions violentes.

CHAPITRE XI.

Le déplacement de l'équilibre.

I.

L'emploi de la thermodynamique en mécanique chimique a transformé les idées des physiciens touchant l'influence que la chaleur exerce sur les réactions. Il ne saurait être question, dans ce livre destiné à exposer brièvement les idées maîtresses de la nouvelle doctrine, d'énumérer les nombreuses applications qui en ont été faites aux divers cas de dissociation et les vérifications expérimentales auxquelles ont conduit ces applications.

Mais il est certaines conséquences des nouveaux principes qui, par leur importance et leur généralité, méritent d'être examinées en détail; c'est à ces conséquences que sera consacré le présent chapitre.

Imaginons un système qui est placé dans des conditions bien déterminées et qui est porté à une température déterminée. C'est, par exemple, une certaine masse d'eau, en partie à l'état liquide, en partie à l'état de vapeur, qui se trouve contenue dans un récipient de volume donné. Un certain état d'équilibre, défini par les principes qui ont été exposés au chapitre IX, va s'établir; l'eau et la vapeur prendront chacune des densités convenablement choisies; une partie bien déterminée du système sera à l'état de vapeur.

Cet équilibre étant établi, élevons d'une petite quantité la température du système, sans changer les conditions dans lesquelles il se trouve placé; sans changer, par exemple, le volume qu'occupe notre masse d'eau. Ce changement de température va changer les conditions d'équilibre; le système qui était en équilibre à la température primitive, n'y sera plus à la température nouvelle; une transformation va s'y produire, de manière à rétablir l'équilibre troublé.

Or, et c'est là le théorème fondamental sur lequel nous voulons appeler l'attention, cette transformation par laquelle se rétablira l'équilibre troublé sera accompagnée d'une *absorption* de chaleur; par exemple, dans les conditions ordinaires, ce sera la vaporisation d'une petite quantité de liquide.

Si, au contraire, nous avions abaissé d'une petite quantité la température du système, celui-ci serait devenu le siège d'une transformation *dégageant* de la chaleur; par exemple, dans les conditions ordinaires, une petite partie de la vapeur qu'il contient se serait condensée.

Nous énoncerons donc la proposition générale que voici :

Un système, placé dans des conditions déterminées, est en équilibre à la température T; *on change infiniment peu cette température; le système devient alors le siège d'une certaine modification; produite à la température* T, *cette modification entraînerait une absorption de chaleur si elle a été déterminée par une élévation de température; elle entraînerait un dégagement de chaleur si elle a été déterminée par un abaissement de température. Dans le cas particulier où les diverses modifications isothermiques dont le système est susceptible s'effectuent toutes sans absorption ni dégagement de chaleur, une variation de la température ne trouble pas l'état d'équilibre.*

On voit que le système réagit en quelque sorte contre l'action calorifique des corps extérieurs; si ceux-ci élèvent sa température, le système va subir une modification qui absorbe de la chaleur; qui, par conséquent, tend à abaisser leur température; si, au contraire, les corps extérieurs abaissent sa température, le système va subir une modification qui dégage de la chaleur

qui, par conséquent, tendra à élever leur température. Si donc les corps extérieurs se comportent à l'égard du système comme sources de chaleur, il se comporte à leur égard comme source de froid et inversement.

Pour comprendre l'importance de cette loi, faisons-en quelques applications.

Voici un mélange d'oxygène, d'hydrogène et de vapeur d'eau, maintenu sous une pression constante, par exemple celle de l'atmosphère; lorsque, dans ce système, une certaine quantité d'oxygène et d'hydrogène se combinent pour former de l'eau, la réaction dégage de la chaleur; lorsqu'au contraire une certaine quantité d'eau se dissocie, la réaction absorbe de la chaleur. Supposons l'équilibre établi dans ce système à une certaine température; puis élevons la température d'une petite quantité; d'après le principe précédent, il va se produire dans le système une réaction absorbant de la chaleur, c'est à dire la dissociation d'une certaine quantité d'eau; ainsi, lorsqu'on élève la température du système, la quantité de vapeur d'eau qu'il renferme au moment de l'équilibre va en diminuant; la vapeur d'eau se dissocie de plus en plus.

Voici maintenant un système qui renferme du sélénium liquide, de l'hydrogène, de l'acide sélénhydrique; il est maintenu sous volume constant; lorsque, dans ce système, une certaine quantité de sélénium et d'hydrogène se combinent pour former de l'acide sélénhydrique, la réaction absorbe de la chaleur; lorsqu'au contraire une certaine quantité d'acide sélénhydrique se dissocie, cette dissociation est accompagnée d'un dégagement de chaleur. Si l'on chauffe ce système, il renfermera, au moment où l'équilibre sera établi, d'autant plus d'acide sélénhydrique que la température sera plus élevée.

Ce que nous venons de dire de ces deux exemples particuliers peut se généraliser, et s'énoncer de la manière suivante :

Un système renferme un composé en présence du mélange de ses éléments; ce système est placé dans des conditions bien définies (il est, par exemple, maintenu sous volume constant, ou bien sous pression constante) de manière qu'à chaque température,

il s'établisse dans ce système un état d'équilibre bien déterminé.

Supposons que, dans les conditions où le système est placé, *le composé qu'il renferme soit formé avec dégagement de chaleur; au moment de l'équilibre, la dissociation de ce composé sera d'autant plus avancée que la température sera plus élevée.*

Supposons, au contraire, que, dans les conditions où se trouve le système, *le composé qu'il renferme soit formé avec absorption de chaleur; plus la température sera élevée, plus, au moment de l'équilibre, sera grande la masse du corps composé qu'il renferme.*

On voit quel jour ces propositions jettent sur la mécanique chimique : à haute température, les composés exothermiques se dissocient en leurs éléments; les composés endothermiques se forment aux dépens de leurs éléments; voilà pourquoi, à des températures élevées, H. Sainte-Claire Deville a pu dissocier l'eau, l'oxyde de carbone, l'acide carbonique, l'acide sulfureux, l'acide chlorhydrique ; pourquoi M. Ditte, MM. Troost et Hautefeuille ont pu former directement l'acide sélénhydrique, l'oxyde d'argent, l'ozone, le sesquichlorure de silicium.

La loi du déplacement de l'équilibre avec la température — c'est le nom que M. J. H. Van t' Hoff donne à la proposition que nous venons d'exposer — marque donc que les composés exothermiques et les composés endothermiques jouent, dans la mécanique chimique, un rôle opposé. Les uns sont d'autant moins stables, les autres d'autant plus stables que la température est plus élevée.

Mais l'opposition entre ces deux classes de composés n'est pas du tout celle que proposait la doctrine thermochimique. Suivant la thermochimie, les corps exothermiques se formaient directement aux dépens de leurs éléments, les corps endothermiques se décomposaient spontanément en leurs éléments.

Au contraire, pour la mécanique chimique actuelle, les corps exothermiques peuvent se décomposer spontanément en leurs éléments; et plus la température sera élevée, plus cette décomposition sera notable. Les corps endothermiques peuvent se former directement aux dépens de leurs éléments; et plus la

température sera élevée, plus cette combinaison sera aisée.

Ainsi, si le principe du travail maximum peut être regardé comme une règle fréquemment vérifiée lorsqu'on l'applique aux réactions qui se produisent à la température ordinaire; si même on peut admettre, avec M. J. H. Van t'Hoff, que ce principe serait rigoureusement vrai aux températures voisines du zéro absolu; on doit s'attendre, au contraire, à voir les exceptions à ce principe devenir de plus en plus nombreuses, de plus en plus marquées, au fur et à mesure que l'on étudie des réactions produites à des températures plus élevées; en introduisant en chimie l'emploi des hautes températures, H. Sainte-Claire Deville assurait la ruine de la thermochimie.

II.

Comment ce principe, à la fois si simple et si fécond, du déplacement de l'équilibre chimique avec la température, a-t-il pris rang au nombre des vérités admises dans la science ?

Il est rare qu'une découverte de ce genre n'ait pas été au moins entrevue longtemps avant l'époque où elle est généralement reconnue et admise.

En particulier nous trouvons, du principe qui nous occupe, regardé comme un principe général de la théorie de la chaleur, un énoncé très précis dans l'immortel mémoire de Lavoisier et Laplace (1). Cet énoncé semblerait peut-être obscur au lecteur, s'il ne remarquait pas que le mot *chaleur* y est parfois pris dans le sens d'*élévation de température*, et le mot *froid* dans le sens d'*abaissement de température*. Cette substitution, que nous n'admettrions pas dans le langage aujourd'hui usité en physique, y était alors parfaitement tolérée, comme elle continue à l'être dans le langage courant. Pour éviter toute confusion, en repro-

---

(1) Lavoisier et de La Place, *Mémoire sur la chaleur*, lu à l'Académie des Sciences le 18 juin 1783. (Mémoires de l'Académie des Sciences pour l'année 1780, pp. 387-388, Paris, 1784).

duisant le passage du mémoire de Lavoisier et Laplace, nous avons marqué entre parenthèses l'expression qu'exigerait la rigueur moderne; voici ce passage :

« La glace, en se résolvant en eau, absorbe, comme on l'a vu dans l'article précédent, 60 degrés de chaleur; cette propriété d'absorber de la chaleur en devenant fluide, n'est pas particulière à cette substance, et l'on peut assurer généralement que dans le passage de tous les corps à l'état fluide, il y a absorption de chaleur; car si, dans ce passage, un corps développait de la chaleur, il faudrait la soustraire (abaisser la température) pour le rendre fluide; il deviendrait donc solide par la chaleur (une élévation de température) et fluide par le froid (un abaissement de température), ce qui répugne à ce que l'expérience nous apprend sur la fusion des corps. Le cas dans lequel il n'y aurait dans le passage à l'état fluide, ni développement ni absorption de chaleur, quoique mathématiquement possible, est infiniment peu probable; on doit le considérer comme la limite des quantités de chaleur absorbées dans ces passages. De là, nous pouvons nous élever à un principe beaucoup plus général, et qui s'étend à tous les phénomènes produits par la chaleur (l'élévation de la température) : *dans les changements causés par la chaleur* (un accroissement de température) *à l'état d'un système de corps, il y a toujours absorption de chaleur; en sorte que l'état qui succède immédiatement à une autre par une addition suffisante de chaleur* (une action qui tend à élever la température) *absorbe cette chaleur, sans que le degré de température du système augmente;* par exemple dans le changement de l'eau en vapeurs, il y a sans cesse de la chaleur absorbée, et le thermomètre placé dans l'eau bouillante ou dans les vapeurs qui s'en élèvent, reste constamment au même degré; la même chose doit avoir lieu dans toutes les décompositions qui sont uniquement l'effet de la chaleur. »

Près d'un siècle devait s'écouler avant que *ce principe général et qui s'étend à tous les phénomènes produits par la chaleur* fut retrouvé et que la clarté qu'il projette sur la mécanique chimique fut reconnue.

En 1876, M. J. Willard Gibbs (1), appliquant les lois générales du potentiel thermodynamique à la dissociation des gaz voisins de l'état parfait, mentionne brièvement que, soit sous pression constante, soit sous volume constant, la proportion de gaz composé que le système renferme au moment de l'équilibre est d'autant moindre que la température est plus élevée, si le gaz composé est formé avec dégagement de chaleur.

En 1877, M. J. Moutier(2) démontrait, au moyen de la thermodynamique, le théorème suivant : Lorsqu'une transformation s'accomplit sous une pression déterminée, il n'existe qu'une seule température pour laquelle la transformation soit réversible ; au dessous de cette température, la transformation a toujours lieu avec dégagement de chaleur ; au contraire, au dessus de cette température, la transformation s'accomplit avec absorption de chaleur.

Ce théorème ne visait qu'une certaine catégorie de phénomènes de dissociation : ceux dans lesquels le corps composé et les corps composants se séparent les uns des autres sans qu'aucun mélange soit possible entre eux ; tel est, par exemple, le cas du carbonate de chaux qui se décompose en chaux et acide carbonique. Pour ces phénomènes, il marque nettement la loi fondamentale sur laquelle repose le principe du déplacement de l'équilibre, à savoir que si, dans un système, l'équilibre est rompu par une élévation de température, la transformation qui s'y produit absorbe de la chaleur ; tandis que si l'équilibre y est rompu par un abaissement de température, la transformation qui s'y produit dégage de la chaleur.

M. Moutier ne s'est pas contenté de démontrer ce cas particulier du principe du déplacement de l'équilibre. Il a montré le premier l'importance capitale de ce principe dans le domaine de la mécanique chimique ; le premier, il a annoncé que les faits

---

(1) J. Willard Gibbs, *On the equilibrium of heterogeneous substances* (Transactions of Connecticut Academy, vol. III, p. 232, 1876).

(2) J. Moutier, *Sur les transformations non réversibles* (Soc. Philomathique, 3e série, t. I, p. 59, 1877).

surprenants, signalés par MM. Troost et Hautefeuille, de corps qui se forment à une température bien supérieure à celle qui détermine leur décomposition étaient conformes aux principes de la thermodynamique, pourvu que les composés en question fussent formés avec absorption de chaleur; MM. Troost et Hautefeuille n'avaient pas songé à relier ces synthèses suprenantes au sens du phénomène thermique qui accompagne la combinaison. C'est donc M. Moutier qui a reconnu le premier de quelle manière s'opposent les uns aux autres les composés endothermiques et les composés exothermiques. La note[1], très courte, où cette distinction se trouvait pour la première fois tracée, est d'une telle importance dans l'histoire de la mécanique chimique, que nous croyons devoir la reproduire *in-extenso :*

« J'ai indiqué, dans une précédente communication, comme conséquence des principes de la thermodynamique, la proposition suivante :

«*Lorsqu'une transformation s'accomplit sous une pression déterminée, il n'existe qu'une seule température pour laquelle la transformation soit réversible; ainsi, au dessous de cette température, la transformation a toujours lieu avec dégagement de chaleur; au contraire, au-dessus de cette température, la transformation s'accomplit avec absorption de chaleur.* »

« Il faut entendre par transformation les changements d'état physique, les modifications isomériques, les combinaisons ou les décompositions chimiques. D'après celà, si deux corps se combinent à une certaine température avec dégagement de chaleur, à une température plus élevée le composé se dissocie ou bien les éléments peuvent se combiner; à une température plus élevée encore, les éléments ne peuvent plus se combiner. Au contraire, lorsque deux corps se combinent avec absorption de chaleur, il existe également une température pour laquelle le phénomène est réversible; mais au dessous de cette température, les éléments ne peuvent plus se combiner, tandis qu'au

---

(1) J. Moutier, *Sur les combinaisons chimiques produites avec absorption de chaleur* (Société Philomathique, 3e série, t. I, p. 96, 1877).

dessus de cette température la combinaison est possible. »

« MM. Troost et Hautefeuille ont publié récemment des expériences qui montrent que certains composés peuvent se produire à une température supérieure à celle qui détermine leur décomposition complète : ces corps sont le sesquichlorure de silicium, le protochlorure de silicium, le sous-fluorure de silicium, le protochlorure de platine, le protoxyde d'argent et l'ozone. M. Ditte a démontré l'existence de la même propriété pour les acides sélénhydrique et tellurhydrique. »

« Ces faits intéressants peuvent s'expliquer d'une manière simple d'après ce qui précède, si la formation de ces divers corps a lieu avec absorption de chaleur. Or, les expériences de M. Hautefeuille ont établi que la combinaison de l'hydrogène avec le sélénium absorbe de la chaleur; d'après les expériences de M. Favre, la formation de l'oxyde d'argent a lieu également avec absorption de chaleur; les expériences de M. Berthelot ont établi également que la transformation de l'oxygène ordinaire en ozone est accompagnée d'une absorption de chaleur. »

« A défaut de déterminations directes relativement à la formation des autres composés, on déduit de la proposition générale énoncée au commencement de cette note la conséquence suivante : lorsque deux transformations, inverses l'une de l'autre, ont lieu à des températures différentes sous une même pression, celle qui s'accomplit à la plus basse température dégage de la chaleur; celle qui s'effectue à la température la plus élevée absorbe au contraire de la chaleur. »

« La formation du bioxyde de baryum au moyen de la baryte et de l'oxygène et la décomposition du bioxyde de baryum à une température plus élevée offrent un exemple de ces transformations inverses; M. Boussingault a rattaché dernièrement la décomposition du bioxyde de baryum au phénomène général de la dissociation. D'après ce qui précède, la décomposition du bioxyde de baryum doit absorber de la chaleur; la combinaison de la baryte et de l'oxygène doit dégager de la chaleur; ce dernier résultat est conforme aux expériences de M. Berthelot. »

« Si cette dernière proposition est générale, il faut en con-

clure que les composés susceptibles de se produire à une température supérieure à celle qui détermine leur décomposition complète sont précisément ceux dont la formation est accompagnée d'une absorption de chaleur ; s'il en est ainsi, la formation de ces composés s'explique d'après les principes de la théorie mécanique de la chaleur. »

Dans un remarquable ouvrage(1), publié en 1884, M. J. H. Van 't Hoff donnait, sous une forme plus générale, l'énoncé du principe du déplacement de l'équilibre avec la température ; cette dénomination même, qui met bien en évidence le sens de ce principe, a été imaginée par lui. Voici en quels termes il s'exprimait :

« Les considérations spéciales que j'ai fait valoir pour l'équilibre matériel dans ses formes différentes, conduisent à une conclusion simple et générale qu'on peut exprimer, en abrégé, comme il suit :

« *Tout équilibre entre deux états différents de la matière (systèmes) se déplace, par un abaissement de température, vers celui des deux systèmes dont la formation développe de la chaleur.* »

« Cette formule, quoiqu'abrégée, résume tout ce qu'elle doit indiquer. Elle comprend d'abord les équilibres tant chimiques que physiques ; elle indique ensuite également le résultat d'un abaissement et d'une élévation de la température. Elle exprime enfin que, s'il n'y a pas de système qui se forme avec dégagement de chaleur, un changement de température ne déplacera pas l'équilibre. Une seule circonstance a été sous entendue, savoir la constance du volume qu'occupe la matière. »

M. J. H. Van 't Hoff a donné de nombreuses applications du principe qui nous occupe ; il n'a pas marqué de quelle manière il était possible de le déduire des lois fondamentales de la thermodynamique ; la démonstration dont manquait ce principe,

---

(1) J. H. Van 't Hoff. *Études de dynamique chimique*, p. 161, Amsterdam, 1884.

nous l'avons donnée(1) en montrant qu'il était une conséquence de cette autre proposition : *le potentiel thermodynamique d'un système est minimum lorsque le système est en équilibre stable.*

III.

Le principe du déplacement de l'équilibre par la température est assurément la conséquence la plus importante qui ait été déduite de la théorie du potentiel thermodynamique, du moins dans le domaine de la mécanique chimique; aucune n'éclaire avec plus de simplicité et de généralité la partie de cette science où l'on traite de l'influence de la température sur les réactions.

Une proposition analogue nous renseigne sur l'influence que la pression exerce sur les transformations.

Supposons qu'un système soit en équilibre à une certaine température, sous une certaine pression; augmentons cette pression d'une petite quantité, sans rien changer ni à la température, ni aux autres conditions dans lesquelles le système est placé; en général, l'équilibre sera rompu; une réaction se produira dans le système; la thermodynamique nous apprend que cette réaction, produite sous pression constante, serait accompagnée d'une diminution de volume.

Si, au contraire, nous avions rompu l'équilibre au moyen d'une diminution de pression, le système aurait été le siège d'une réaction capable de produire une augmentation de volume.

Si donc un même corps peut se présenter sous deux états *a*, *b*, et si le passage sous pression constante de l'état *a* à l'état *b* est accompagné d'une augmentation de volume, lorsqu'un système qui renferme à la fois le corps sous ces deux états sera en équilibre à une température donnée, il renfermera une quantité du corps sous l'état *a* qui sera d'autant plus grande que la pression sera plus forte.

---

(1) P. Duhem, *Sur le déplacement de l'équilibre* (Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse, t. IV, N., 1890).

Appliquons cette loi à quelques exemples.

Lorsque l'oxygène et l'hydrogène se combinent sous pression constante pour former de l'eau, il y a diminution de volume; à une température donnée, un système en équilibre qui contient de l'oxygène, de l'hydrogène et de la vapeur d'eau renfermera d'autant moins de vapeur d'eau que la pression sera plus faible.

Lorsqu'un mélange de chlore et de vapeur d'eau se transforme sous pression constante en oxygène et acide chlorhydrique, il y a augmentation de volume; un abaissement de pression favorisera cette transformation, et un accroissement de pression l'entravera.

Lorsque l'hydrogène et la vapeur d'iode se combinent sous pression constante pour former de l'acide iodhydrique, il n'y a aucune variation de volume; aussi, un mélange d'hydrogène, de vapeur d'iode et d'acide iodhydrique, en équilibre à une température donnée, aura-t-il une composition qui demeurera invariable si l'on change la pression qu'il supporte.

Les premières recherches relatives à ce principe du *déplacement de l'équilibre par la pression* remontent à 1879.

En 1879, en effet, M. G. Robin(1) montrait que la méthode employée par M. Moutier pour préciser l'influence que la température exerce sur les réactions s'étendait aisément de manière à fournir la proposition suivante :

A une température déterminée, il existe une seule pression sous laquelle l'équilibre soit établi ; sous les pressions plus élevées, il se produit une réaction accompagnée d'une diminution de volume ; sous les pressions moins élevées, il se produit une réaction accompagnée d'une augmentation de volume.

Ce théorème, comme celui de M. Moutier, visait seulement les systèmes parfaitement hétérogènes ; mais il pouvait se généraliser, et c'est ce que M. Le Chatelier(2) a fait en 1884, en présentant l'énoncé suivant :

---

(1) G. Robin, *Sur les transformations isothermiques non réversibles* (Bulletin de la Société Philomathique, 7e série, t. IV, p. 24, 1879).

(2) H. Le Chatelier, *Sur un énoncé général de la loi des équilibres chimiques* (Comptes-Rendus, t. XCIX, p. 786, 1884.)

« *Tout système en équilibre chimique stable, soumis à l'influence d'une cause extérieure qui tend à faire varier soit sa condensation (pression, concentration, nombre de molécules dans l'unité de volume) dans sa totalité ou seulement dans quelques unes de ses parties, ne peut éprouver que des modifications intérieures qui, si elles se produisaient seules, amèneraient un changement de température ou de condensation de signe contraire à celui résultant de la cause extérieure.* »

Cet énoncé, M. Le Chatelier l'a donné sans démonstration, comme un complément de la proposition formulée par M. J. H. Van't Hoff. Une démonstration (1) analogue à celle que nous avons donnée de cette dernière proposition permet d'établir le théorème de M. Le Chatelier.

Dans l'énoncé que nous venons de rapporter, M. Le Châtelier parle non seulement de la pression, mais encore des causes capables de faire varier la concentration d'une partie du système, dans le cas où cette partie du système est un mélange de concentration variable; et, en effet, le théorème en question est tout à fait général : si l'on prend un système en équilibre stable et si on fait agir sur lui une cause tendant à altérer une des grandeurs variables qui caractérisent l'état de ce système, le système va réagir contre cette action perturbatrice; il va subir une modification dans laquelle la grandeur en question variera; et cette variation tend à diminuer l'intensité de l'action perturbatrice. C'est à M. F. Braun (2) qu'est dû cet énoncé général.

On peut généraliser le principe précédent en lui donnant la forme suivante (3) :

Un système est en équilibre, à une température déterminée,

---

(1) P. Duhem, *Sur le déplacement de l'équilibre* (Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse, t. IV, N., 1890.)

(2) F. Braun, *Ueber einen allgemeinen qualitativen Satz für Zustandsänderungen nebst einigen sich anschliessenden Bemerkungen, insbesondere über nicht eindeutige Systeme* (Wiedemann's Annalen, t. XXXIII, p. 337, 1888).

(3) P. Duhem, *Sur le déplacement de l'équilibre* (inédit).

sous l'action de forces données ; à celles-ci, on adjoint des forces perturbatrices très petites et on maintient constante la température ; le système prend un état d'équilibre différent du premier ; dans le passage du premier état d'équilibre au second, les forces perturbatrices effectuent toujours un travail positif.

Les applications de ce principe sont innombrables.

CHAPITRE XII.

Équilibres véritables et faux équilibres.

I.

Lorsqu'on prend un système de corps en équilibre et qu'on en élève légèrement la température, l'équilibre est rompu ; le système devient le siège d'une transformation qui tend à rétablir un nouvel état d'équilibre ; cette transformation absorbe de la chaleur; c'est une loi que Lavoisier et Laplace ont énoncée comme « un principe général, et qui s'étend à tous les phénomènes produits par la chaleur. »

Ce principe rencontre de suite, dans l'expérience, de flagrantes contradictions : Voici un mélange de nitre et de charbon ; élevons-en graduellement la température; le système demeure d'abord en équilibre ; puis, tout à coup, lorsque la température a atteint une valeur suffisante, une réaction violente s'y produit et, contrairement au principe précédent, cette réaction déterminée par une élévation de température est accompagnée d'un dégagement de chaleur.

En énonçant le principe général du déplacement de l'équilibre, Lavoisier et Laplace n'ignoraient pas cette objection ; aussi, à la suite de l'énoncé que nous avons rappelé au chapitre précédent, ajoutent-ils(1) :

---

(1) Lavoisier et Laplace, *Mémoire sur la chaleur* (Histoire de l'Académie des Sciences pour l'année 1780, p. 388, Paris, 1784).

« La même chose doit avoir lieu dans toutes les décompositions qui sont uniquement l'effet de la chaleur, et si quelques unes en développent, ce développement est dû à des causes particulières; ainsi, dans la détonation du nitre avec le charbon, le nitre, en se décomposant, absorbe de la chaleur; mais comme au même instant la base de l'air fixe, contenue dans le charbon, s'empare de l'air pur du nitre, cette combinaison produit une chaleur considérable. »

Lavoisier et Laplace ignoraient que la décomposition même du nitre dégage de la chaleur; mais, en admettant qu'elle en absorbe, leur explication ne suffirait pas à dissiper la difficulté; peu importe que la chaleur dégagée soit due à la décomposition du nitre ou à la combustion du charbon; il n'en est pas moins certain que le mélange de nitre et de charbon a été amené, par une élévation de température, à éprouver une modification qui dégage de la chaleur; l'objection demeure donc en son entier.

Et cette objection n'est pas isolée; les exemples de réactions qui dégagent de la chaleur et qui sont déterminées par une élévation de température se comptent par milliers, ou plutôt, ne se comptent pas.

La décomposition de l'eau absorbe de la chaleur; lors donc que l'on élève la température d'un mélange d'oxygène, d'hydrogène, de vapeur d'eau, la vapeur d'eau doit se dissocier de plus en plus; or, si nous prenons un mélange d'oxygène et d'hydrogène, et si nous faisons croître graduellement sa température, nous n'y déterminerons tout d'abord aucune réaction chimique; puis, tout à coup, lorsque la température atteindra environ $+ 500°$ C, une partie du mélange gazeux passera avec explosion à l'état de vapeur d'eau.

La formation de l'oxyde d'argent aux dépens de l'oxygène et de l'argent absorbe de la chaleur; l'oxyde d'argent doit donc être d'autant plus stable que la température est plus élevée; or, il suffit de chauffer l'oxyde d'argent à une température peu supérieure à 100° pour le décomposer.

Toutes les réactions explosives, toutes les combustions vives,

sont autant d'exceptions, ou mieux d'*objections*, au principe du déplacement de l'équilibre par la température.

Les actions chimiques ne sont pas les seules modifications qui fassent exception aux règles posées par la théorie précédente; les changements d'état physique, les modifications allotropiques fournissent également des objections à cette théorie.

D'après cette théorie, lorsqu'un liquide se transforme en vapeur, il existe à chaque température une pression et une seule pour laquelle il y a équilibre entre le liquide et la vapeur; aux pressions inférieures à celle-là, le liquide doit se transformer en vapeur; aux pressions supérieures, la vapeur doit se condenser. Ce n'est pas ce que montre l'expérience. Des gouttes d'eau, suspendues dans un liquide de même densité, peuvent, sans quitter l'état liquide, être portées à une température où la tension de vapeur saturée surpasse de beaucoup la pression qu'elles supportent; de la vapeur peut, sans se condenser, être comprimée au delà de la tension de vapeur saturée, comme l'a montré Robert von Helmholtz.

Lorsqu'un solide et le liquide provenant de sa fusion sont soumis à la pression atmosphérique, il existe, d'après la théorie précédente, une température et une seule où le solide est en équilibre avec le liquide; aux températures plus élevées, le solide doit fondre; aux températures plus basses, le liquide doit se congeler. Ce dernier résultat n'est pas conforme à l'expérience; la température d'un corps peut être abaissée bien au dessous du point de fusion sans que ce corps cesse de demeurer liquide.

Lorsqu'un sel est en contact avec un dissolvant, il existe, à chaque température, une concentration pour laquelle il y a équilibre; en présence d'une dissolution moins concentrée, le sel solide doit se dissoudre; d'une dissolution plus concentrée, le sel dissous doit se précipiter à l'état solide. En ce dernier point, la théorie n'est pas d'accord avec l'expérience, une dissolution peut être maintenue sursaturée sans que le sel qui y est contenu cristallise.

De même une dissolution gazeuse peut être maintenue sursa-

turée dans des conditions de température et de pression où, d'après la théorie précédente, le gaz devrait se dégager.

D'après la théorie précédente, il doit exister une température où le soufre octoédrique et le soufre prismatique soient tous deux en équilibre; au dessus de cette température, le soufre octaédrique doit être transformé en soufre prismatique; au-dessous de cette température, le soufre prismatique doit se transformer en soufre octaédrique. Or, au-dessous de la température d'équilibre, on peut fort bien conserver indéfiniment du soufre prismatique sans qu'il se transforme en octaèdres.

II.

Ces innombrables exceptions à la théorie que nous avons esquissée au chapitre précédent présentent toutes un commun caractère.

Jamais nous ne rencontrons, dans le domaine des faits d'expérience, une transformation que la théorie regarde comme impossible. Nous ne voyons jamais deux corps se combiner lorsque la théorie dit qu'ils ne se combineront pas; un composé se dissocier, lorsque la théorie affirme qu'il ne se décomposera pas; un liquide se réduire en vapeur ou se congeler, lorsque, d'après la théorie, il ne doit pas se vaporiser ou se congeler. *Sans exception*, lorsque la théorie annonce qu'une modification n'aura pas lieu, la modification n'a pas lieu.

Mais, en revanche, lorsque la théorie annonce qu'une modification aura lieu, la modification n'a pas toujours lieu.

A la température ordinaire, la théorie annonce que l'oxygène et l'hydrogène se combineront, que l'oxyde d'argent se décomposera; l'oxygène et l'hydrogène ne se combinent pas; l'oxyde d'argent ne se décompose pas. L'eau, en retard d'ébullition, doit se réduire en vapeurs; elle demeure à l'état liquide. La vapeur comprimée au delà de son point de saturation doit se condenser; elle demeure gazeuse. Le liquide en surfusion ne se congèle pas. La dissolution sursaturée n'abandonne pas le corps

dissous. Le soufre prismatique se conserve alors qu'il devrait se transformer.

En résumé, nulle modification que la théorie déclare impossible ne se produit en réalité ; mais, lorsque la théorie déclare qu'une modification est nécessaire, l'expérience ne nous la montre pas forcément réalisée; il peut arriver qu'elle ne se produise pas, et pour qu'elle devienne nécessaire, il faut faire intervenir des conditions que la théorie ne faisait pas prévoir.

Ces conditions, qui doivent être adjointes à celles qu'indique la théorie, pour qu'une modification, théoriquement nécessaire, se produise à coup sûr, sont en général difficiles à préciser; cependant, d'habiles expérimentateurs, M. Donny, M. Dufour, M. Violette, Robert von Helmholtz, et surtout M. Gernez, nous ont fait connaître, dans un certain nombre de cas, quelles sont ces conditions. Pour qu'un liquide en retard d'ébullition se réduise en vapeurs, pour qu'une solution gazeuse sursaturée laisse échapper le gaz qu'elle renferme, il suffit que des bulles gazeuses préexistent au sein du liquide. Une vapeur, comprimée au delà de son point de saturation, passera à l'état liquide si elle renferme des poussières. Pour qu'un liquide en surfusion se congèle, pour qu'un sel en solution sursaturée se précipite, il suffit que le liquide soit touché par une parcelle du solide dont on veut déterminer la formation ou d'un solide isomorphe. De même, au dessous de la température de transformation, les prismes de soufre se transformeront en octaèdres au contact d'une parcelle de soufre octaédrique.

Mais ces lois, que des travaux admirables de soin et de sagacité expérimentale nous ont fait connaître, ne font que préciser les objections de l'expérience à l'encontre de la théorie; elles ne les font pas disparaître. Il demeure prouvé que des transformations, indiquées comme nécessaires par la théorie, peuvent ne pas se produire.

Cette objection peut encore, on le voit aisément, se formuler ainsi :

Toutes les fois que, d'après la théorie, un système doit être en équilibre, il demeure, en réalité en équilibre; mais un système

peut, en réalité, demeurer en équilibre alors même que, d'après la théorie, il ne doit pas être en équilibre.

Nommons *état d'équilibre véritable* tout état d'équilibre qui est à la fois prévu par la théorie et réalisé par l'expérience; et *état de faux équilibre* tout état d'équilibre que l'expérience réalise alors que la théorie précédente le déclare impossible. Comment se fait-il qu'il existe des états de faux équilibre? Telle est l'objection à laquelle il nous faut répondre si nous ne voulons être contraints de renoncer aux spéculations que nous avons développées dans les chapitres précédents.

III.

Une première explication a été proposée par M. J. Moutier(1). Selon M. Moutier, l'expérience n'est pas d'accord avec les théorèmes de la thermodynamique énoncés comme nous l'avons fait dans ce qui précède, parce que ces théorèmes ne doivent pas être énoncés ainsi.

Nous avons dit que toute modification isothermique réalisable entraînait un travail non compensé positif; en sorte que si une modification isothermique entraînait un travail non compensé nul ou négatif, elle était certainement impossible; de là, nous avons conclu que si toutes les modifications isothermiques virtuelles d'un système, pris dans un certain état, entraînaient un travail non compensé nul ou négatif, le système demeurerait en équilibre dans cet état. D'après M. Moutier, en énonçant ces théorèmes, nous n'avons pas dépassé les droits de la thermodynamique; ces propositions sont légitimes; aussi sont elles confirmées par l'expérience. Jamais l'expérience ne nous montre, réalisée, une transformation isothermique entraînant un travail non compensé négatif.

(1) J. Moutier, *Sur l'appareil différentiel à tensions de vapeur* (Bulletin de la Société Philomatique, 7e série, t, IV, p, 86, 1880). — *Sur quelques relations de la physique et de la chimie* (Encyclopédie chimique de Frémy, Indroduction, t. II, 1881).

Mais, si les principes de la thermodynamique nous conduisent logiquement à cette proposition : *il suffit*, pour l'équilibre d'un système, que toute modification isothermique virtuelle apportée à l'état de ce système entraîne un travail non compensé nul ou négatif, ils ne peuvent, selon M. Moutier, nous permettre de démontrer cette autre proposition : la condition précédente est non seulement suffisante, mais encore *nécessaire* pour assurer l'équilibre du système.

Parmi les modifications isothermiques virtuelles que l'on peut apporter à l'état d'un système, il peut s'en trouver qui entraînent un travail non compensé positif; peut-être quelqu'une de ces modifications commencera-t-elle à se produire; mais la thermodynamique n'est pas en droit de nous l'affirmer ; il se peut, au contraire, qu'aucune de ces modifications ne se produise ; le système demeurera alors en équilibre, et nous serons en présence de ce que nous avons appelé un état de faux équilibre.

Ainsi, d'après M. Moutier, les états de faux équilibre ne sont pas d'accord avec les lois de la thermodynamique, *telles que nous les avons énoncées ;* mais ils ne sont nullement en contradiction avec les lois de la thermodynamique, *telles qu'elles doivent être énoncées ;* celles-ci permettent de prévoir qu'il existera des états de faux équilibre, sans être en état d'indiquer les conditions dans lesquelles ils se produiront ou ne se produiront pas.

Voici, par exemple, un passage(1) où M. Moutier exprime cette opinion :

« ... Il importe de bien préciser le sens de ces propositions. Lorsque le point figuratif occupe une position déterminée dans le plan, les théorèmes précédents ne disent pas ce qui se passe dans cette position du point figuratif, c'est à dire à une température et à une pression déterminées ; ils indiquent seulement ce qui pourra se passer ; ils donnent la nature du changement d'état possible à la température et à la pression considérées. Ces théorèmes indiquent les conditions nécessaires pour qu'un chan-

(1) J. Moutier, *Sur quelques relations de la physique et de la chimie* (Encyclopédie chimique de Frémy, Introduction, t. II, 1881).

gement d'état puisse s'accomplir; ils n'indiquent pas les conditions suffisantes pour que le changement d'état s'accomplisse. »

Voilà, à coup sûr, une explication séduisante ; cependant, nous ne l'accepterons pas. Pourquoi doit-elle être rejetée ? Le débat, on le voit, porte sur les principes mêmes de la thermodynamique; l'exacte portée, l'énoncé précis de ces principes, tel est le point en litige. On conçoit aisément que nous ne puissions exposer ici les raisons qui tranchent le différend sans entrer dans de minutieuses discussions que leur forme, comme leur objet, laissent en dehors du plan du présent ouvrage. Force nous est donc de nous borner à une affirmation : L'explication de M. Moutier, qui semble parfaitement plausible lorsqu'on emprunte l'énoncé des principes de la thermodynamique aux divers traités classiques, cesse d'être acceptable lorsqu'on établit ces principes avec toute la rigueur et la généralité désirables. Dans ce cas, en effet, la condition que toute modification isothermique virtuelle imposée à un système entraîne un travail non compensé nul ou négatif apparaît comme la condition non seulement suffisante, mais encore *nécessaire*, de l'équilibre de ce système.

IV.

Il nous faut donc chercher, dans une autre voie que celle qu'a suivie M. Moutier, une explication de l'existence des états de faux équilibre. Nous allons voir qu'il est possible non seulement de comprendre l'existence de semblables états, mais encore de prévoir, dans un grand nombre de cas, les circonstances qui assureront le maintien de semblables états ou qui les empêcheront de se produire.

Les grandes lignes de cette théorie ont été tracées par M. J. Willard Gibbs(1), dans diverses parties de son admirable

(1) J. Willard Gibbs, *On the equilibrium of heterogeneous substances* (Transactions of Connecticut Academy, vol. III, pp. 129 et 416).

mémoire *sur l'équilibre des substances hétérogènes*. Nous pensons en avoir précisé quelques parties(1).

Les principes de la thermodynamique, tels que nous les avons énoncés au chapitre IX, sont exacts ; mais, en les appliquant comme on le fait en général, on fait une hypothèse dont l'effet est d'exclure les cas de faux équilibre ; voyons en quoi consiste cette hypothèse, et comment il est possible de ne pas la faire.

Prenons une certaine masse d'eau M, à la température de 100°, sous la pression atmosphérique. Divisons cette masse en éléments infiniment petits identiques entre eux, et semons les dans l'espace à distance infinie les uns des autres.

Cette masse d'eau, ainsi pulvérisée, admet un certain potentiel thermodynamique interne F ; on peut regarder comme évident que ce potentiel thermodynamique interne est la somme des potentiels thermodynamiques internes qu'admettraient les divers éléments si chacun d'eux existait seul dans l'espace. D'ailleurs, comme ces éléments sont supposés identiques entre eux, tous ces potentiels thermodynamiques partiels doivent être égaux entre eux. Pour faire leur somme, il suffira de prendre la valeur de l'un d'entre eux et de multiplier cette valeur par le nombre des éléments en lesquels la masse M a été divisée. Ainsi, si l'on désigne par f le potentiel thermodynamique interne que possèderait, dans les conditions indiquées, une de nos masses d'eau élémentaires absolument isolée dans l'espace ; si l'on désigne par n le nombre des éléments en lesquels la masse M a été divisée, on aura

$$F = nf.$$

Toutes choses égales d'ailleurs, le nombre n d'éléments, conformes à un type donné, que l'on peut découper dans la masse M est proportionnel à la grandeur de cette masse. Le résultat précédent peut donc s'énoncer ainsi :

---

(1) P. Duhem, *Applications de la thermodynamique aux phénomènes capillaires* (Annales de l'Ecole Normale Sup., 3e série, t. II, p. 207, 1885).

Lorsque la masse d'eau M est pulvérisée en éléments infiniment petits dispersés dans l'espace, le potentiel thermodynamique interne de cette masse est de la forme

$$F = M\varphi,$$

φ étant une quantité qui dépend uniquement de la température et de la densité de l'eau.

Mais ce que nous avons l'intention de considérer, ce n'est pas une masse d'eau ainsi disséminée; c'est une masse d'eau cohérente, dont les divers éléments sont juxtaposés les uns aux autres, qui forme un tout continu, limité par une certaine surface; cette masse ne peut évidemment pas être regardée comme se trouvant dans le même état que la précédente; on ne peut pas dire que disséminer les éléments rapprochés, ou rapprocher les éléments disséminés soit une opération qui ne modifie pas notre masse d'eau.

Or, si la masse d'eau pulvérisée en éléments et la masse d'eau dont les éléments sont ramassés ne peuvent pas être regardées comme se trouvant dans le même état, on ne peut pas affirmer sans hypothèse que ces deux masses ont le même potentiel thermodynamique interne; pour ne faire aucune supposition, on doit penser que leurs potentiels thermodynamiques sont différents; que si $M\varphi$ est le potentiel thermodynamique de la masse pulvérisée, la même masse, ramenée à la continuité, aura un potentiel thermodynamique interne de la forme $(M\varphi + \Psi)$, Ψ dépendant non seulement de la densité et de la température de l'eau qui forme les divers éléments, mais encore de la disposition de ces éléments, et, par conséquent, de la forme de la masse M.

Supposer que la quantité Ψ est égale à 0, c'est faire une hypothèse que rien à priori ne tend à justifier.

Cette hypothèse est cependant à la base même des applications classiques de la thermodynamique; c'est en vertu de cette hypothèse que l'on attribue à une masse d'eau M un potentiel thermodynamique de la forme $M\varphi$, φ dépendant seulement de la température et de la densité de l'eau; c'est en vertu de la même

hypothèse qu'à un système contenant une masse d'eau M et une masse de vapeur M′, on attribue un potentiel thermodynamique interne de la forme (Mφ + M′φ'), φ' dépendant seulement de la température et de la densité de la vapeur.

De là sont issues les théories classiques de l'hydrostatique, de l'hydrodynamique, de l'élasticité (1); de là aussi les théories habituellement exposées au sujet des changements d'état physique ou de constitution chimique.

Ces théories reposant sur une hypothèse que rien ne nous porte à croire vraie ni même vraisemblable, nous ne pourrons pas nous étonner si les conséquences auxquelles elles conduisent sont souvent en désaccord avec les faits. Or, ces désaccords sont nombreux. Aux lois de l'hydrostatique ou de l'hydrodynamique viennent faire exception tous ces phénomènes si variés que l'on range sous le nom de phénomènes capillaires. Aux lois relatives aux changements d'état s'opposent les phénomènes de faux équilibre.

La voie à suivre pour éviter ces objections est évidemment tracée, ou tout au moins amorcée; il ne faut pas supposer que le potentiel thermodynamique d'un système ait la même valeur lorsque le système est divisé en éléments infiniment éloignés les uns des autres et lorsque ces éléments sont réunis et immédiatement en contact; il ne faut pas supposer que la quantité que, dans un cas particulier, nous avons désignée par Ψ, soit égale à 0.

Mais, si nous ne supposons pas cette quantité égale à 0, par quelle hypothèse parviendrons-nous à la déterminer? Car nous ne savons rien, à priori, sur la forme de cette fonction; elle dépend de l'état de chacun des éléments du système et de l'arrangement de tous ces éléments; il nous sera donc impossible de rien déduire de la considération de cette fonction si nous ne lui donnons pas, au moyen de certaines suppositions, une forme plus explicite, plus déterminée. Quelle est donc l'idée qui nous servira de guide dans le choix de ces suppositions?

---

(1) P. Duhem. *Hydrodynamique, élasticité, acoustique;* cours professé à la Faculté des sciences de Lille en 1890-1891 (Paris, 1891).

Cette idée directrice, nous l'emprunterons à la théorie qui, de Newton à Poisson et à Gauss, a dominé la physique mathématique, à la théorie de l'attraction moléculaire ; c'est cette théorie, transformée, qui nous conduira à énoncer l'hypothèse suivante (1) :

Pour former l'expression du potentiel thermodynamique interne d'un système, on commence par le diviser en éléments infiniment petits et par faire la somme des potentiels thermodynamiques qu'admettraient ces éléments, si chacun d'eux, tout en conservant son état, était isolé dans l'espace ; puis, à la somme ainsi obtenue, on ajoute une somme d'autres termes ; chacun de ces termes nouveaux se rapporte à une combinaison de deux éléments, et il est de la forme

$$mm'f(r),$$

en appelant m et m' les masses des deux éléments, r leur distance, $f(r)$ une certaine fonction de cette distance, fonction dont la forme change avec la nature, l'état, la température des deux éléments. Cette fonction $f(r)$ a de grandes valeurs lorsque la distance r est extrêmement petite ; mais elle devient insensible aussitôt que la distance des deux éléments atteint ou dépasse un rayon d'activité moléculaire qui, par sa petitesse, échappe à tous nos moyens de mesure.

Non seulement cette hypothèse est conçue à l'image de celle que Newton et ses successeurs ont faite au sujet de l'attraction moléculaire, mais encore elle renferme celle-ci à titre de conséquence.

A cette hypothèse, on peut appliquer des calculs analogues à ceux que Gauss (2) a institués pour traiter l'équilibre des forces moléculaires, et l'on est alors conduit au résultat suivant :

Considérons un système formé par un certain nombre de corps homogènes de nature différente ; soient M, M',... les masses de ces divers corps ; soient S, S', ... les aires des surfaces qui les

---

(1) P. Duhem, *Leçons sur l'électricité et le magnétisme*, t. I. p. 548, 1891.

(2) C. F. Gauss, *Principia generalia theoriæ figuræ fluidorum in statu æquilibrii* (Gauss Werke, Bd. V).

séparent les uns des autres, ou par lesquelles ils confinent aux corps extérieurs au système; le potentiel thermodynamique interne du système sera de la forme suivante :

$$(1) \qquad F = M\varphi + M'\varphi' + \cdots + AS + A'S' + \cdots;$$

φ dépend uniquement de l'état de la masse M; φ' de l'état de la masse M';... A dépend de la nature et de l'état des deux corps que sépare la surface S; A' de la nature et de l'état des deux corps que sépare la surface S';...

Le résultat exprimé par l'égalité (1) sert de point de départ à l'explication, donnée par M. J. Willard Gibbs(1), des états de faux équilibre.

V.

La remarque essentielle sur laquelle repose toute cette explication est la suivante :

Lorsqu'on multiplie par un même nombre toutes les dimensions d'un système, les différentes masses qui composent ce système sont multipliées par le cube de ce nombre, tandis que les surfaces qui limitent ce système ou qui en séparent les diverses parts sont seulement multipliées par le carré de ce nombre; si donc on fait grandir le système, les diverses masses qui le composent croîtront beaucoup plus rapidement que les surfaces qui s'y rencontrent; si, au contraire, on réduit de plus en plus les dimensions du système, les diverses masses qui le composent diminuent beaucoup plus rapidement que les surfaces de séparation.

Voyons quelles conséquences cette remarque si simple entraîne dans l'étude des changements d'état.

Prenons, par exemple, le phénomène de la vaporisation de l'eau.

Une masse M d'eau est en contact avec une masse M' de vapeur par une surface Σ; S et S' sont les surfaces qui achèvent, avec

(1) J. Willard Gibbs, loc. cit.

la surface Σ, de délimiter les masses M et M'. Le potentiel thermodynamique du système est de la forme

$$F = M\varphi + M'\varphi' + \alpha\Sigma + AS + A'S'. \tag{2}$$

Supposons d'abord que les deux masses du liquide et de la vapeur soient toutes deux extrêmement grandes; dans ce cas, d'après la remarque précédente, les termes du potentiel F qui sont proportionnels à ces masses seront extrêmement grands par rapport aux termes qui sont proportionnels aux surfaces; on pourra, dans l'expression du potentiel thermodynamique interne, négliger ces derniers et réduire cette expression (2) à

$$F = M\varphi + M'\varphi';$$

on retrouve ainsi la forme simplifiée dont se déduit la théorie classique de la vaporisation; on retrouve donc, par le fait même, les diverses lois qui composent cette théorie :

A chaque température, il n'existe qu'une pression pour laquelle le liquide demeure en équilibre au contact de la vapeur; sous les pressions inférieures à cette tension de vapeur saturée, le liquide se vaporise; sous des pressions supérieures à cette tension de vapeur saturée, la vapeur se condense.

Mais ces lois, que la théorie classique considère comme des lois générales, nous apparaissent ici comme subordonnées à une condition : c'est que les masses de liquide et de vapeur que l'on considère soient toujours des très grandes masses. Dans tous les cas où cette condition ne serait pas respectée, nous pourrons, sans contradiction, trouver ces lois inexactes.

Supposons, par exemple, qu'une petite bulle de vapeur soit entourée de liquide; nous ne pourrons plus, dans l'expression (2) du potentiel thermodynamique interne, négliger le terme $\alpha\Sigma$ devant le terme $M'\varphi'$; ces deux termes pourront être du même ordre, et même, si la bulle est infiniment petite, la valeur absolue du terme $\alpha\Sigma$ sera infiniment grande par rapport à la valeur absolue du terme $M'\varphi'$; la présence de ce terme $\alpha\Sigma$ dans l'expression du potentiel thermodynamique interne changera entièrement les conclusions que l'on peut tirer de l'étude de ce

potentiel ; en sorte que les lois de l'équilibre d'une très petite bulle de vapeur au sein d'un liquide pourront être absolument différentes des lois de l'équilibre d'une grande masse de vapeur au contact d'une grande masse liquide.

Ces lois de l'équilibre d'une petite bulle de vapeur au sein d'une grande masse liquide peuvent être établies en détail(1) au moyen des principes que nous venons d'exposer ; elles conduisent aux conséquences suivantes :

Pour qu'une bulle de vapeur puisse croître aux dépens du liquide qui l'environne, il ne suffit pas que la pression en un point voisin de cette bulle soit inférieure à la tension de vapeur saturée ; il faut encore que le rayon de la bulle surpasse une certaine limite, limite qui dépend d'ailleurs de la température et de la pression ; lorsque le rayon de la bulle est inférieur à cette limite, non seulement la bulle ne peut grossir aux dépens du liquide qui l'environne, mais encore la vapeur qu'elle renferme se condense forcément ; la bulle se résorbe.

Ces conséquences de la théorie que nous exposons nous montrent qu'une bulle de vapeur ne prendra jamais naissance dans une région où le liquide est continu ; en effet, si une pareille bulle pouvait commencer à se former, son rayon serait d'abord infiniment petit, partant, inférieur au rayon limite dont nous venons de parler ; dès lors, au lieu de continuer à grossir, elle devrait se résorber. On voit que l'ébullition ne pourra jamais commencer qu'en des points où des bulles gazeuses d'une certaine dimension préexistent.

Dans la théorie dont nous venons d'esquisser les principaux traits, il n'y a plus d'états de faux équilibre ; tous les états d'équilibre que l'expérience nous révèle sont prévus par la théorie et réciproquement.

Nous avons pris pour exemple le phénomène de la vaporisation ; mais la condensation des vapeurs, la congélation des substances fondues, la précipitation des sels dissous, donnent

---

(1) P. Duhem, *Applications de la thermodynamique aux phénomènes capillaires* (Annales de l'Ecole Normale Sup., 3e série, t. II, p. 207, 1885).

lieu à des considérations analogues. Dans tous les cas, les raisonnements fondés sur les principes que nous avons développés conduisent à des conclusions qui présentent les même traits saillants :

Lorsqu'un certain corps *a* peut prendre naissance aux dépens d'un autre corps *b*, les conditions qui déterminent si la transformation aura ou n'aura pas lieu sont tout à fait différentes, selon qu'une masse *a* d'étendue notable se trouve d'avance au contact du corps *b*, ou bien que le corps *b* existe seul au début de la modification.

C'est dans le premier cas seulement que sont légitimes les conséquences que l'on déduit habituellement des principes de la thermodynamique; elles ne sont plus applicables au second cas; si, par exemple, au nombre de ces conséquences, se trouve une proposition affirmant que, dans certaines conditions, une masse notable du corps *a*, mise au contact du corps *b*, croîtra aux dépens de ce corps, on n'en saurait conclure que le corps *a* pourra prendre naissance au sein du corps *b* préalablement homogène.

VI.

Nous avons vu sur quels principes il était possible de fonder une théorie thermodynamique des changements d'état exempte de toute contradiction expérimentale; nous avons esquissé le développement de cette théorie pour un cas particulier, et nous avons vu toutes les particularités révélées par l'étude expérimentale de la formation des vapeurs se grouper et s'expliquer par nos déductions.

Il s'en faut bien que la théorie générale des changements d'état soit, dans tous les cas, aussi avancée que dans le cas particulier de la vaporisation; cette théorie a été, jusqu'ici, l'objet d'un très petit nombre de travaux; il reste beaucoup à faire; mais on peut être dès maintenant assuré que l'on tient le bon bout de l'écheveau; il n'y a plus qu'à le dévider.

Les *états de faux équilibre* ne nous apparaissent donc plus

comme des objections insolubles aux conséquences fournies par la thermodynamique; examinons quel rôle ils jouent dans l'explication des réactions chimiques.

Dans un grand nombre de réactions chimiques, on peut faire la remarque suivante : Il existe une température au dessous de laquelle le système que l'on étudie peut se présenter à l'état de faux équilibre, tandis qu'au dessus de cette température les faux équilibres deviennent impossibles. Cette température dépend naturellement de la composition du système et de la pression à laquelle il est soumis. Nous donnerons à cette température le nom de *point de réaction;* nous empruntons ce nom à M. G. Salet[1]; à une époque où les notions générales de la mécanique chimique étaient encore très vagues et très confuses, M. Salet a parfaitement saisi la notion du point de réaction et l'importance du rôle joué par cette notion dans l'explication de l'influence que la température exerce sur les transformations chimiques.

Par exemple, l'oxygène et l'hydrogène demeurent mélangés à la température ordinaire et aux températures notablement inférieures à 500°; ils sont à l'état de faux équilibre; à une température voisine de 500°, cet état de faux équilibre cesse forcément et la combinaison se produit.

L'ozone, l'oxyde d'argent, l'acide sélénhydrique, l'acide hyperrhuténique peuvent être observés à la température ordinaire; ils sont à l'état de faux équilibre; si l'on élève la température, cet état de faux équilibre devient impossible et ces corps se décomposent.

Ainsi, aux températures supérieures au point de réaction, l'état d'équilibre pris par le système dans des conditions bien déterminées est unique; c'est l'état que nous avons nommé état d'équilibre véritable, c'est à dire l'état qui est soumis aux lois déduites de la théorie classique des changements d'état. Au contraire, aux températures inférieures au point de réaction, les conséquences de cette théorie se trouveront constamment mises en défaut par l'existence d'état de faux équilibre.

---

(1) G. Salet, *Dictionnaire de Würtz;* article *Affinité*; t. I, p. 79, 1874.

La loi du déplacement de l'équilibre avec la température nous apprend qu'un composé endothermique est d'autant plus stable que la température est plus élevée; qu'un composé exothermique est au contraire d'autant plus stable que la température est plus basse. Cette loi est confirmée de tout point par les expériences faites à des températures assez élevées pour que l'on soit assuré, dans chaque cas particulier, d'avoir dépassé le point de réaction du système que l'on étudie; alors, l'on voit les composés exothermiques se dissocier de plus en plus, les composés endothermiques se former en proportion croissante au fur et à mesure que l'on élève la température.

Mais la loi du déplacement de l'équilibre se trouve constamment contredite aux températures inférieures aux points de réaction des systèmes que l'on étudie; on voit alors des composés endothermiques demeurer à l'état de combinaison alors qu'ils devraient se décomposer; des mélanges d'éléments qui, par leur combinaison, devraient donner naissance à un composé exothermique demeurer à l'état dissocié; et plus la température est basse, mieux se conservent ces corps à l'état de faux équilibre.

On voit par là comment l'étude des réactions chimiques à des températures élevées pouvait seule permettre de débrouiller les lois simples et dominantes de la mécanique chimique, celles qui régissent les états d'équilibre véritable; à basse température, l'intervention des phénomènes de faux équilibre complique étrangement ces lois et les rend bien difficiles à découvrir; nous sommes ainsi ramenés à une conclusion que nous avons déjà rencontrée au chapitre précédent; l'erreur des thermochimistes est née de ce qu'ils se contentaient d'étudier la chimie à la température ordinaire; le trait de génie d'H. Sainte-Claire Deville a été de fonder la chimie des hautes températures.

VII.

Pour éviter la complication que les états de faux équilibre introduisent dans la mécanique chimique, H. Sainte-Claire

Deville a dû étudier les phénomènes chimiques produits à des températures très élevées; mais, en revanche, ce sont les états de faux équilibre qui lui ont permis, qui ont permis à ses élèves, l'étude des actions chimiques qui se produisent à haute température.

Voici un mélange gazeux porté à une température de 1500°, de 2000°; par quel moyen faire l'analyse de ce mélange? par quel procédé savoir si les gaz qu'il renferme sont libres ou combinés? Si nous refroidissons ce mélange pour l'amener à la température où nos méthodes analytiques sont applicables, nous modifierons son état; nous déterminerons non plus la composition qui assure l'équilibre du mélange à 1500°, à 2000°, mais la composition qui assure l'équilibre du mélange à la température ordinaire.

L'existence d'un point de réaction, la facilité avec laquelle un système peut être, à basse température, conservé à l'état de faux équilibre, nous fournissent un moyen de déterminer la composition qu'un système chimique présente à une température très élevée.

Prenons ce système porté à une haute température et refroidissons le *très brusquement*. Sa température franchira dans un temps très court l'intervalle qui sépare sa valeur initiale du point de réaction; durant ce temps très court, sa composition ne pourra pas éprouver de modification sensible; puis, sa température deviendra inférieure au point de réaction; le système n'éprouvera plus alors aucun changement; nous pourrons l'observer à la température ordinaire, gardant, à l'état de faux équilibre, la constitution qui assurait son équilibre véritable à 1500° ou a 2000°.

La méthode du refroidissement brusque est, en effet, celle qui a fourni le plus de renseignements sur les équilibres chimiques à haute température.

Tantôt le refroidissement brusque est employé directement, par exemple par M. Ditte pour étudier la dissociation de l'acide sélénhydrique, par M. Lemoine pour étudier la dissociation de l'acide iodhydrique; ou bien encore par H. Sainte-Claire Deville,

lorsqu'il aspire les gaz de la flamme au moyen d'une trompe refroidie; lorsqu'il fait passer rapidement au travers d'un tube rougi les corps dont il veut prouver la dissociation. Tantôt au contraire, le refroidissement brusque est produit par quelque artifice, comme l'étincelle ou l'appareil à tubes chaud et froid. Les procédés peuvent différer, mais l'esprit de la méthode demeure le même.

VIII.

Prenons, à une température inférieure au point de réaction, un système à l'état de faux équilibre ; et supposons que la réaction qui serait capable de l'amener à son état d'équilibre véritable soit accompagnée d'un fort dégagement de chaleur; ce cas se présente aisément; il nous est offert par un mélange d'oxygène et d'hydrogène, par un mélange d'hydrogène et de chlore, qui sont, à la température ordinaire, à l'état de faux équilibre, et qui, en passant à l'état d'eau ou d'acide chlorhydrique, qui est leur état d'équilibre véritable, dégageraient beaucoup de chaleur; il nous est offert encore par l'anhydride azotique, par l'acide hyperrhuténique, qui, à basse température demeurent à l'état de faux équilibre ; et qui, pour passer à l'état d'équilibre véritable, se décomposeraient avec un fort dégagement de chaleur.

Supposons que, dans une très petite région d'un semblable système, une cause quelconque rompe l'état de faux équilibre ; le mélange gazeux contenu dans ce très petit espace passe à l'état de combinaison ; le corps composé se décompose.

La réaction ainsi produite dégage une forte quantité de chaleur, qui ne demeure pas confinée dans le petit volume où la réaction a eu lieu, mais qui se communique aux régions voisines de ce volume ; la température de ces dernières régions s'élève; elle dépasse le point de réaction; alors, ces régions à leur tour deviennent le siège d'une action chimique qui, de proche en proche, se propagera ainsi dans toute la masse du système.

Nous aurons affaire à une *explosion*. Notre mélange gazeux est un mélange détonant; notre composé est un corps explosif.

Rien d'analogue, on le voit sans peine, ne se présente pour un système à l'état de faux équilibre qui absorberait de la chaleur pour passer à l'état d'équilibre véritable.

Nous pouvons donc donner d'une ***explosion*** la définition suivante : ***C'est une réaction par laquelle un système passe d'un état de faux équilibre à un état d'équilibre véritable, en dégageant une notable quantité de chaleur.***

Cette définition est féconde; on en pourrait tirer bien des conséquences; mais il faut nous borner, de peur de charger de trop nombreux détails cette esquisse des principes qui dirigent aujourd'hui la mécanique chimique.

CONCLUSIONS.

En terminant ce rapide exposé des recherches qui ont constitué la mécanique chimique moderne, nous voudrions attirer l'attention sur deux conclusions.

Cette théorie nous apparaît comme le résultat d'une longue élaboration, comme la synthèse d'idées engendrées par un grand nombre de penseurs ; Lavoisier et Laplace, Clausius, H. Sainte-Claire Deville, M. Hortsmann, M. Gibbs, M. Moutier, M. Van t'Hoff, une foule d'autres qu'il serait trop long de citer ici, ont contribué soit par leurs spéculations théoriques, soit par leurs investigations expérimentales, à l'édification de cette large synthèse; chacun d'eux a conçu quelqu'une des parties dont elle se compose.

Mais, à côté de ceux qui ont constitué la mécanique chimique actuelle, il serait injuste d'oublier les noms de ceux qui ont créé des théories aujourd'hui abandonnées; les systèmes qu'ils avaient construits sont maintenant détruits, mais l'édifice actuel est bâti en grande partie avec les débris de ceux-là. Berthollet a affirmé le premier que les mêmes lois devaient régler les transformations chimiques et les changements d'état physique ; que ces lois devaient être analogues aux propositions de la mécanique rationnelle. M. Thomsen a précisé cette dernière idée en montrant que le problème de la mécanique chimique consistait à

rechercher la fonction qui jouerait, dans cette science, le même rôle que le potentiel des forces intérieures en mécanique rationnelle. La théorie cinétique a donné, au sujet de l'influence que la pression exerce sur les réactions, plusieurs formules qui sont demeurées exactes. Enfin, l'antique conception de l'attraction moléculaire, dans laquelle Newton cherchait l'explication des phénomènes chimiques, se retrouve à la base de la théorie complète qui embrasse à la fois les états d'équilibre véritable et les états de faux équilibre.

Il nous semble que ces remarques conduisent à une première conclusion :

L'histoire du développement de la physique nous montre qu'une théorie serait bien présomptueuse en se flattant d'être définitive ; nous ne voyons guère les théories s'élever que pour crouler. Mais, en s'écroulant, une théorie qui a été construite avec le désir sincère de parvenir au vrai, ne disparaît jamais complètement ; parmi ses débris se trouvent toujours des matériaux propres à entrer dans la composition de quelque autre système plus parfait et plus durable. Seuls, les efforts qu'une vanité obstinée fait pour maintenir une théorie chancelante contre les assauts de la raison et de l'expérience nous apparaissent comme stériles et dangereux ; bien loin de servir au développement de la science, ils l'entravent.

L'histoire de la mécanique chimique nous suggère encore une autre conclusion :

Il est rare que les contradictions de l'expérience suffisent à débarasser la science d'une théorie erronée ; les partisans de cette théorie trouvent toujours quelque faux-fuyant pour tourner, en feignant de les interpréter, les faits qui les convainquent d'erreur ; l'amour-propre d'inventeur, l'attachement obstiné aux idées reçues, le respect exagéré de l'autorité sont souvent pour beaucoup dans ces procédés peu logiques ; mais il faut les attribuer surtout au besoin qu'a l'esprit humain de grouper tant bien que mal les phénomènes qu'il observe autour de quelques idées ; lorsqu'il a ainsi construit un système, il le conserve, en dépit des démentis que les faits lui infligent, tant qu'une théorie plus

complète, groupant dans un ordre plus satisfaisant de plus nombreuses données expérimentales, ne lui a pas été proposée. On ne peut chasser de la science une idée fausse lorsqu'on se contente d'en démontrer la fausseté ; il faut en outre créer l'idée juste qui doit la remplacer.

TABLE DES MATIÈRES.